



Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique

Rachid Mostarih

► To cite this version:

Rachid Mostarih. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT : 2006CLF21657 . tel-00691964

HAL Id: tel-00691964

<https://theses.hal.science/tel-00691964>

Submitted on 27 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'Ordre : D. U. 1657

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U. F. R. de Recherche Scientifique et Technique)
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°: 488

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Chimie, Science des matériaux)

Par

Rachid MOSTARIH
Diplômé d'Etudes Approfondies de Chimie

**ELABORATION DE PHASES HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRES INTERCALANT DES ANIONS SULFATE: ETUDE DE
LEUR EVOLUTION STRUCTURALE THERMIQUE ET
HYGROMETRIQUE**

Soutenue publiquement le 28 juin 2006, devant la commission d'examen:

Président: M^r. R. MAHIOU - Directeur de recherche CNRS - CLERMONT-FERRAND

Rapporteurs: Mme. C. POINSIGNON - Directeur de recherche CNRS - GRENOBLE
M^r. D. TICHIT- Directeur de recherche CNRS - MONTPELLIER

Examineurs: M^r. A. de ROY - Professeur - Université Blaise Pascal
M^r. F. LEROUX - Chargé de recherche CNRS- CLERMONT-FERRAND

A la mémoire de mes deux sœurs Fatima et meryam

A mes Parents

A ma sœur Saâdia

A mes frères Abd Elhak et Mouhsin

A tous ceux qui me sont chers...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux inorganiques (UMR n° 6002) de l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand.

*Je voudrais avant tous remercier Monsieur **A. de Roy**, Professeur à l'Université Blaise Pascal, d'avoir dirigé ce travail. Son aide constante et sa compétence m'ont été d'un grand profit tout au long de ces années de recherche.*

*Mes remerciements les plus vifs vont à Madame **C. POINSIGNON** Directeur de recherche au CNRS (LEPMI ENSEEG-ING) et Monsieur **D. TICHIT** Directeur de recherche au CNRS (ENSCM), pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail et d'en être les rapporteurs scientifiques.*

*Je remercie très vivement le Directeur du Laboratoire Monsieur **R. MAHIOU**, Directeur de Recherche au CNRS de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire, et qui a bien voulu me faire le grand honneur de présider le jury de soutenance.*

*Que Monsieur **F. Leroux**, Chargé de Recherche (HDR), qui m'a accueilli dans son équipe et examiné ce travail en y apportant un autre regard, trouve ici l'expression de ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, sa disponibilité et le temps qu'il a bien voulu consacrer à ce travail sont pour une grande part dans le résultat final.*

Je remercie également tous les membres permanents, chercheurs et techniciens du Laboratoire des Matériaux Inorganiques, ainsi que les étudiants déjà docteurs ou futurs docteurs, pour l'aide apportée et l'ambiance qu'ils ont su créer au laboratoire.

Sommaire

Introduction générale7

Chapitre I: Etude bibliographique

I-1- Introduction	11
I-2- Généralité sur les matériaux lamellaires	11
I-2-1- les argiles cationiques	12
I-2-2- les hydroxydes doubles lamellaires	13
<i>I-2-2-1-Description structurelle</i>	13
<i>I-2-2-2- Empilement des feuillets</i>	14
<i>I-2-2-3-Historique</i>	16
<i>I-2-2-4- Taux du métal trivalent</i>	18
<i>I-2-2-5- Composition des feuillets</i>	19
<i>I-2-2-6- Anions interlamellaires</i>	21
I-3- Préparation des HDL	22
I-3-1-Méthode de coprécipitation à pH constant	23
I-3-2-Méthode sel + oxyde	24
I-3-3-Hydrolyse induite	24
I-3-4-Traitement hydrothermal	24
I-3-5- échange anionique	25
I-3-6- reconstruction	25
I-4- Applications	26
I-4-1- Précurseurs de catalyseurs	26
I-4-2- Echangeurs anionique et adsorbants	26
I-4-3- Electrolytes conducteurs protoniques	27
I-4-4- Applications médicales	27

I-4-5- Applications diverses.....	27
I-5- Etude hygrométrique.....	28
I-5-1- Définition de l'humidité relative.....	28
I-5-2- Etude hygrométrique et méthodes.....	29
I-6- Références bibliographiques.....	36

Chapitre II: Synthèse et caractérisation des phases étudiées

II-1- Introduction.....	40
II-2- Préparation des phases HDL chlorures.....	40
II-2-1- Dispositif expérimental.....	40
II-2-2- Préparation et caractérisation de la phase [Zn-Cr-Cl].....	41
<i>Préparation.....</i>	<i>41</i>
<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>42</i>
<i>Spectroscopie infra rouge.....</i>	<i>44</i>
II-2-3- Préparation et caractérisation de la phase [Zn-Al-Cl].....	45
<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>46</i>
<i>Spectroscopie infra rouge.....</i>	<i>47</i>
II-2-4- Préparation et caractérisation de la phase [Cu-Cr-Cl].....	48
<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>48</i>
<i>Spectroscopie infra rouge.....</i>	<i>49</i>
II-2-5- Conclusion.....	50
II-3- Phases [M^{II}-M^{III}-SO₄].obtenues par échange.....	51
II-3-1- Préparation et caractérisation de [Zn-Cr-SO ₄].....	51
II-3-2- Préparation et caractérisation de [Zn-Al-SO ₄]	54
II-3-3- Préparation et caractérisation de [Cu-Cr-SO ₄].....	55
II-3-4- Conclusion.....	56
II-4- Synthèse directe des phases contenant des anions sulfate.....	57

II-4-1- Préparation et caractérisation de [Zn-Cr-SO₄]	57
<i>Description de la structure de shigaïte</i>	60
<i>Effet du lavage</i>	62
II-4-2- Préparation et caractérisation de la phase [Zn-Al-SO₄]	64
<i>Influence de la concentration de Na₂SO₄</i>	65
<i>Evolution de la phase au cours du lavage</i>	66
II-4-3- Préparation et caractérisation de [Cu-Cr-SO₄]	68
<i>Influence de la concentration de Na₂SO₄</i>	68
<i>Effet du lavage</i>	70
II-4-4- Tentative d'intercalation d'autres cations	71
<i>Préparation en milieu contenant du calcium</i>	72
<i>Préparation en milieu contenant d'autres cations</i>	74
<i>Discussion</i>	75
II-5- Conclusion	77
II-6- Références bibliographiques	78

Chapitre III: Etude hygrométrique des phases HDL

III-1- Introduction	80
III-2- Le phénomène de déshydratation et de réhydratation	80
III-2-1- la déshydratation des phases HDL sous vide	81
III-2-1-a- Phases intercalée par des chlorures	81
- <i>diffraction X sous vide secondaire</i>	81
- <i>Étude gravimétrique</i>	85
III-2-1-b- Phase intercalée par des anions sulfates	88
Phases [M^{II}-M^{III}-SO₄-Na]	88
- <i>Diffraction X</i>	88
- <i>Etude gravimétrique</i>	92
Phases [M^{II}-M^{III}-SO₄]	93
- <i>Diffraction X</i>	93

- <i>Etude gravimétrique</i>	96
- <i>Discussion</i>	97
III-2-2- <i>Etude sous P(H₂O) contrôlée</i>	98
III-2-2-a- <i>Introduction</i>	98
III-2-2-b- <i>Etude des phases intercalant des chlorures</i>	99
- <i>Diffraction X</i>	99
- <i>Etude gravimétrique</i>	103
III-2-2-c- <i>Etude des phases intercalant des anions sulfate</i>	104
<i>Phases [M^{II}-M^{III}-SO₄Na]</i>	104
- <i>Diffraction X</i>	104
- <i>étude gravimétrique</i>	107
<i>Phases [M^{II}-M^{III}-SO₄]</i>	108
- <i>Diffraction X</i>	108
- <i>étude gravimétrique</i>	111
III-3- <i>Conclusion</i>	112
II-6- <i>Références bibliographiques</i>	115

Chapitre IV: Evolution thermique

IV-1- <i>Introduction</i>	117
IV-2- <i>Phases intercalant des chlorures</i>	117
IV-2-1- <i>La phase [Zn-Cr-Cl]</i>	117
IV-2-1-1- <i>Analyse thermogravimétrique</i>	117
IV-2-1-2- <i>diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau</i>	120
IV-2-1-3- <i>diffraction X in situ sous vide</i>	124
IV-2-2- <i>La phase [Zn-Al-Cl]</i>	128
IV-2-2-1- <i>Analyse thermogravimétrique</i>	128
IV-2-2-2- <i>diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau</i>	129
IV-2-2-3- <i>diffraction X in situ sous vide</i>	132
IV-2-3- <i>La phase [Cu-Cr-Cl]</i>	133
IV-2-3-1- <i>Analyse thermogravimétrique</i>	133
IV-2-3-2- <i>diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau</i>	137

IV-2-3-3- <i>diffraction X in situ sous vide</i>	140
IV-3- Phases intercalant des sulfates	141
IV-3-1- Phases [Zn-Cr-SO ₄].....	141
IV-3-1-1- <i>Analyse thermogravimétrique</i>	141
IV-3-1-2- <i>diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau</i>	143
IV-3-1-3- <i>diffraction X in situ sous vide</i>	147
IV-3-2- Phases [Zn-Al-SO ₄].....	149
IV-3-2-1- <i>Analyse thermogravimétrique</i>	149
IV-3-2-2- <i>diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau</i>	150
IV-3-2-3- <i>diffraction X in situ sous vide</i>	153
IV-3-3- Phases [Cu-Cr-SO ₄].....	155
IV-3-3-1- <i>Analyse thermogravimétrique</i>	155
IV-3-3-2- <i>diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau</i>	156
IV-3-3-3- <i>diffraction X in situ sous vide</i>	159
IV-4- Conclusion	160
II-6- Références bibliographiques	162
 <i>Conclusion générale et perspectives</i>	163
 <i>Annexes</i>	168

Introduction générale

Notre travail porte sur l'élaboration de phases de type "Hydroxydes doubles lamellaires" (HDL) et leur caractérisation, notamment en ce qui concerne les propriétés d'hydratation en association avec leur évolution thermique.

Ces matériaux, initialement connus comme minéraux naturels et dont quelques analogues synthétiques avaient ensuite été préparés, ont connu depuis maintenant plus de vingt ans un fort regain d'intérêt qui ne se dément pas.

En effet, la chimie très riche de cette classe de matériaux lamellaires est très partiellement explorée et leurs propriétés, notamment celles d'échange, d'intercalation, de conduction, de caractère redox et acido-basique,...ouvrent à des applications dans de nombreux domaines: catalyse, batteries, analyse, environnement, médicament...

Une caractéristique spécifique des HDL est la présence, entre les feuillets principaux, d'anions solvatés qui gouvernent largement les propriétés de ces matériaux. Contrairement à d'autre matériaux comme les argiles, les propriétés d'hydratation des HDL ont été peu étudiées. Notre étude porte ainsi sur l'évolution d'une sélection de phases HDL dont le domaine interfoliaire est modifié via des changements de la pression de vapeur d'eau ambiante ou de la température.

La structure de notre mémoire est organisée comme suit.

Dans le chapitre I, nous rappelons tout d'abord les notions générales relatives aux matériaux lamellaires. Ce rappel est suivi d'un aperçu bibliographique, notamment sous l'angle de l'élaboration de phases HDL. Ce chapitre se termine par un bref bilan bibliographique des méthodes d'analyse de divers composés autres que les HDL en fonction de l'hygrométrie.

Le deuxième chapitre, est consacré à la préparation des HDL étudiés. Nous avons sélectionné trois structures hôtes avec des feuillets principaux de compositions respectives [Zn-Cr], [Zn-Al] et [Cu-Cr]. Les anions intercalés sont d'une part des chlorures qui correspondent au comportement le plus simple, de façon à établir une comparaison avec l'intercalation de sulfates qui donnent des HDL présentant un comportement plus complexe. A cette occasion, La préparation des premiers membres d'une série de nouvelles phases HDL est présentée.

Le chapitre III, décrit l'étude isotherme des processus de déshydratation et de réhydratation des HDL étudiés, en réponse aux variations de l'atmosphère environnant l'échantillon provoquant par mise sous vide progressive ou par contrôle de la pression de vapeur d'eau la mobilisation de l'eau interfoliaire. Les modifications des échantillons sont

caractérisées par leur évolution structurale suivie par diffraction des rayons X sur poudre et complétées par des mesures gravimétriques.

Dans la chapitre IV sont regroupées les caractérisations en fonction de la température des composés étudiés. Les échantillons sont caractérisés par analyse thermogravimétrique classique et par diffraction X en température menée sous vide et en conditions isobares sous pression de vapeur d'eau.

En conclusion sont enfin récapitulés les principaux résultats obtenus et les perspectives de développement de ce travail.

Chapitre I
Etude bibliographique

I-1- Introduction

La présente étude est orientée vers la synthèse, la caractérisation et la mise en évidence de l'influence de l'état d'hydratation des hydroxydes doubles lamellaires sur leurs propriétés physiques et structurales.

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique des hydroxydes doubles lamellaires en les situant parmi les solides bidimensionnels, puis nous décrivons quelques travaux et les méthodes utilisées dans la littérature pour l'étude hygrométrique de différents composés.

I-2- Généralités sur les matériaux lamellaires

Il existe une grande variété de structures hôtes lamellaires, leur caractère bidimensionnel présente comme principal avantage, par rapport à des réseaux hôtes tridimensionnel tels que les zéolites, de posséder une structure ouverte constituée de feuillets plus ou moins flexibles qui offre la possibilité d'ajuster la séparation interlamellaire en fonction de la géométrie de la molécule insérée et ainsi d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation. Certains composés présentent des liaisons fortes seulement dans une ou deux directions de l'espace. Ils apparaissent alors constitués, à l'échelle microscopique, de fibres ou de feuillets. Les matériaux lamellaires sont des composés où la cohésion cristalline est très forte dans deux directions et beaucoup plus faible dans la troisième dimension. Ils sont ainsi constitués de feuillets en interaction par des liaisons faibles de type électrostatique, van der Waals, ou liaison hydrogène. Ces feuillets peuvent ne comprendre qu'une seule sorte d'atomes comme dans le cas du graphite, ou comporter des atomes de nature différente; les exemples les plus typiques sont les disulfures de métaux de transition, les oxydes lamellaires, chalcogénures, phosphonates, les argiles ainsi que les HDL. La faible intensité des forces qui lient les feuillets entre eux est à l'origine d'une propriété spécifique: l'intercalation; ces matériaux peuvent en effet servir de matrice d'accueil à un grand nombre d'ions ou molécules, venant prendre place entre les feuillets, avec conservation du caractère bidimensionnel de la matrice.

Leur morphologie et leur structure cristalline leur confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques dont l'étude apparaît particulièrement intéressante tant d'un point de vue fondamental que pour des applications.

S. Solin ¹(1984) a établi une classification des composés lamellaires qui fait apparaître trois classes de composés en fonction de l'épaisseur des feuillets de constitution, en tenant compte de la rigidité des feuillets, sur une famille entière de matériaux:

➤ Groupe I

Les composés de ce groupe ont la particularité d'avoir des feuillets d'une seule couche d'atomes, ce qui, leur confère une grande flexibilité quant aux distorsions. Ainsi, il sera relativement aisé de provoquer des perturbations intrafeuille. On peut citer les exemples du graphite et du nitrure de bore.

➤ Groupe II

Les composés de ce groupe sont souvent constitués de feuillets avec 3 couches d'atomes. Cette structure sera plus résistante aux distorsions. On peut citer comme exemples les dichalcogénures MS_2 , l'oxy-chlorure de fer ($FeOCl$) et les argiles anioniques ou hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

➤ Groupe III

On peut compter dans ce groupe des composés avec une épaisseur de feuillet allant jusqu'à 7 atomes, ce qui leur confère une grande rigidité. On peut citer en particulier l'exemple des argiles cationiques ou phyllosilicates, constituées de feuillets octaédriques condensés en sandwich entre deux feuillets tétraédriques.

En prenant en compte la rigidité des feuillets, et les particularités structurales ou chimiques nous allons présenter brièvement les argiles cationiques en les différenciant des hydroxydes doubles lamellaires également appelé argiles anioniques.

I-2-1- Les argiles cationiques

Les argiles cationiques sont plus répandus dans la nature, leur structure résulte de l'alternance de feuillets formés par des polyèdres tétraédriques $Si_2O_3(OH)_2$ et octaédriques $AlO_2(OH)_4$ ou $AlO_4(OH)_2$ conduisant à deux types structuraux : le premier consiste en l'alternance d'un feuillet octaédrique avec un feuillet tétraédrique, le second met en jeu

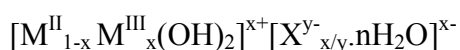
l'alternance d'un feuillet octaédrique et deux feuillets tétraédriques noté communément sous l'abréviation 1:1 ou 2:1.

La substitution des atomes de silicium des feuillets tétraédriques par des atomes d'aluminium ou bien celle des atomes d'aluminium des feuillets octaédriques par des atomes de fer ou de magnésium induit des feuillets neutres ou chargés négativement, dans ce dernier cas la neutralité est assurée par la présence des cations dans l'espace interlamellaire.

I-2-2- Les hydroxydes doubles lamellaires

I-2-2-1-Description structurale

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$. Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M^{II} . L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents; les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x=M^{III}/(M^{II}+M^{III})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation des espèces anionique et molécules d'eau comme le montre la figure 1, où la formule générale du produit est:



- M^{II} et M^{III} représentent les cations du feuillet

- X^{y-} représente l'anion interfoliaire de valence y

- x est le taux de métal trivalent.

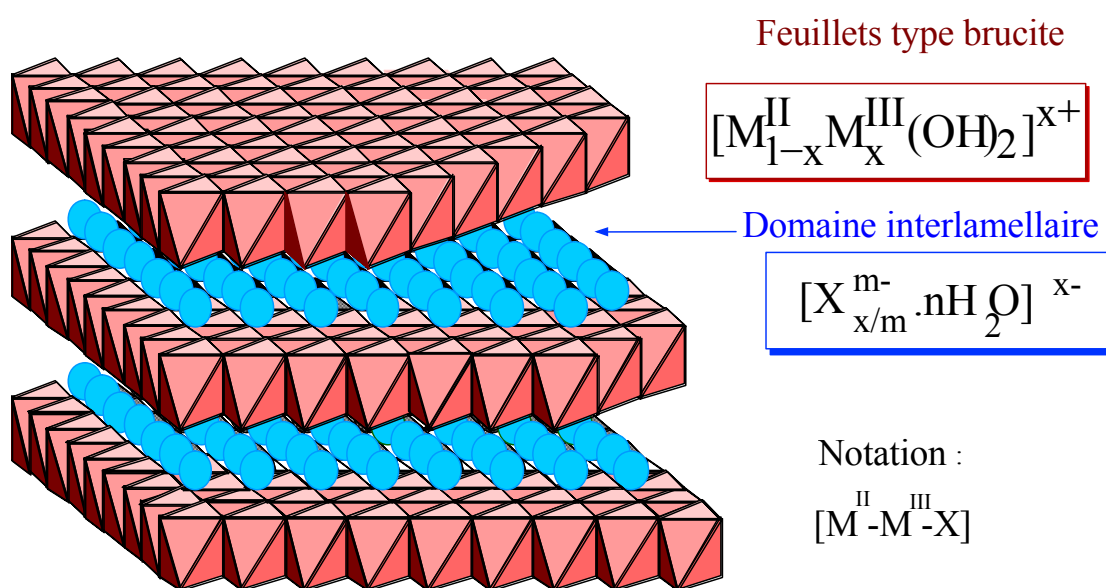


Figure 1 : Présentation générale des HDL

La structure du domaine interlamellaire est plus difficile à caractériser que les couches principales. Avec des petites espèces anioniques, telles que les anions inorganiques et carbonates, et jusqu'à des HDL contenant des sulfates avec un espacement fondamental de 11Å, un empilement régulier des couches est observé dans les diffractogrammes de rayon X. Avec les anions volumineux, l'empilement des couches dans la plupart des cas manque d'ordre à longue distance (effet turbostratique) et les diffractogrammes sont relatifs seulement à l'espacement fondamental et à la structure des couches principales.

Les HDL présentent une densité de charge élevée des couches principales. Par exemple, $x=1/3$ correspond à une charge élémentaire pour 25 Å² dans les domaines interlamellaires. Une phase HDL est principalement décrite par sa formule chimique, l'espacement des couches et la séquence d'empilement. La formule générale donnée dans la figure 1 est souvent abrégée: $[M^{II}-M^{III}-X]$ ou même $[M^{II}-M^{III}]$ qui fait référence à la structure indifféremment de la nature de l'anion interlamellaire.

I-2-2-2- Empilement des feuillets

L'étude structurale menée à la fin des années 1960, par Allmann^{2,3}, Ingram et Taylor⁴ sur des monocristaux, $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ de même composition chimique, a montré

La pyroaurite est de symétrie rhomboédrique (R-3m) isostructurale de l'hydrotalcite. La séquence d'empilement des hydroxyles -BC-CA-AB-BC- correspond à trois fois la distance entre deux feuillets consécutifs (mode 3R) $c = 3d = 23,41 \text{ \AA}$, le paramètre a , quant à lui, correspond à la distance intermétallique au sein du feuillet, il est égal à $3,109 \text{ \AA}$.

The diagram shows two crystal structures side-by-side. The left structure is La pyroaurite(3R) and the right is Le sjögrinite(2H). Both structures consist of layers of octahedra and tetrahedra. The layers are labeled with letters A, B, C, and their negative counterparts. The vertical dimensions are indicated by brackets and labels: 23,4 Å for the left structure and 15,6 Å for the right structure. The right structure also shows sub-layers with dimensions 2,88 Å and 2,04 Å.

La pyroaurite(3R)

Le sjögrinite(2H)

Figure 2: Séquence d'empilement de la sjögrenite et de la pyroaurite d'après Allmann⁵

Un troisième empilement pour des minéraux naturels basés sur une matrice [Mg-Al] contenant des anions sulfate et des cations Na^+ supplémentaires a été signalé par Drits *et al.* (1987).^{6,7} Ce composé cristallise dans la maille hexagonale de type 1H de distance $c=d=11\text{\AA}$. L'ordre d'empilement AB-AB est analogue à celui de la brucite.

La wermlandite contient également des cations dans le domaine interlamellaire. Étudiée par Rius (1984)⁸, elle est décrite dans une maille hexagonale 2H de paramètre c=2d=22,57 Å.

Ces trois modes d'empilement sont reportés pour les matériaux naturels, cependant les phases synthétiques présentent le plus souvent un mode d'empilement rhomboédrique, correspondant à la séquence d'empilement des feuillets BC-CA-AB-BC¹⁰.

Des oxydes lamellaires A_xMO_2 (M=métal, A=alcalin) sont caractérisés par des feuillets de formule MO_2 constitués d'octaèdre associés. Le cation A est situé entre les feuillets qui sont chargés négativement. Les mêmes séquences d'empilement que dans les phases hydroxylées sont relevées et Delmas et *al.*⁹ proposent une classification structurale basée sur la symétrie de l'environnement de l'alcalin : Tq tétraédrique, Pq prismatique ou Oq octaédrique. L'entier q est la périodicité en nombre de feuillets. La figure 3 présente quelques unes de ces séquences.

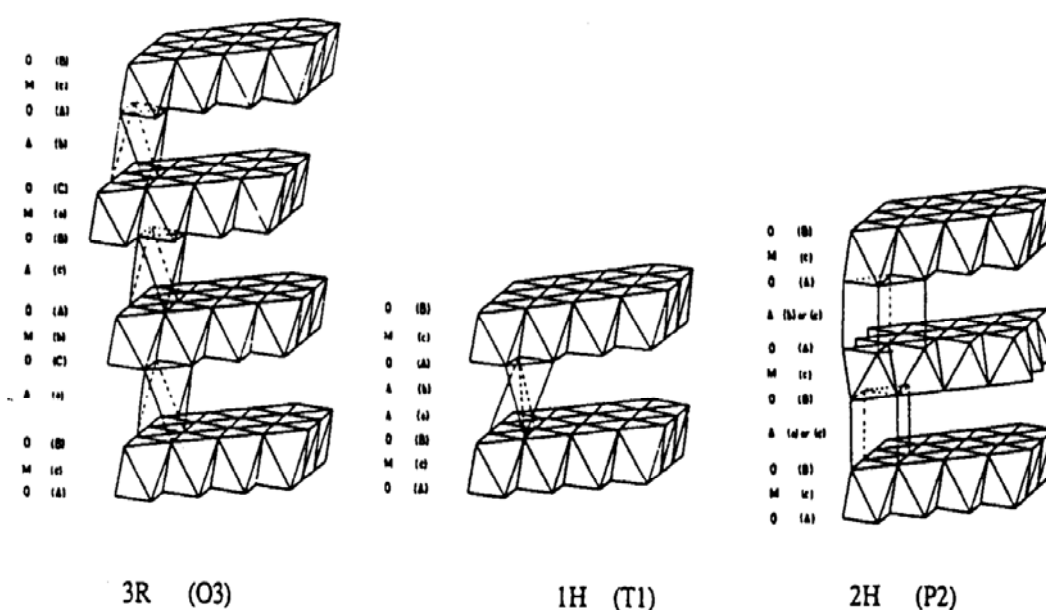


Figure 3: Quelques types d'empilement dans les oxydes lamellaires et leur classification d'après Delmas.⁹

I-2-2-3- Historique

Le terme hydroxydes doubles lamellaire (HDL)¹⁰ est utilisé pour désigner les hydroxydes lamellaire naturels avec deux types de cations métallique dans les couches principales et le domaines interlamellaires qui contiennent l'espèce anionique. Cette famille large de composés est aussi connue sous le nom d'argiles anioniques, par comparaison avec les argiles cationiques plus habituelles dont les domaines interlamellaires contiennent les espèce cationiques. Ils sont aussi désignés comme composés de type hydrotalcite par référence à un des polytypes de [Mg-Al].

De formule chimique $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, l'hydrotalcite naturelle découverte en Suède en 1842 reste un composé référence pour les HDL. Issus de la nomenclature minéralogique, Kurnakov *et al*¹¹, Aminoff *et al*¹², Read *et al*¹³, Frondel¹⁴, des composés analogues sont reportés: hydrotalcite, Manasseite, Pyroaurite, Sjögrinite, Stichtite, Takovite, Meixnerite... Ces minéraux diffèrent par leur composition et par le mode d'empilement des feuillets qui conduit à des symétries hexagonales (H) ou rhomboédriques (R) qui sont toutes décrites dans une maille hexagonale où le paramètre de maille **a** représente généralement la distance **a₀** entre deux cations métalliques voisins dans le feuillet. On peut aussi avoir $a > a_0$ lorsqu'une surstructure est présente. De la même façon le paramètre de maille **c** correspond généralement à un multiple de la distance basale **d** des feuillets. Le tableau 1 donne quelques exemples de ces matériaux:

Nom	Formule chimique	a(Å)	c(Å)	Symétrie
Hydrotalcite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	$a=a_0=3,054$	$c=3d=22,81$	3R
Manasseite	$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8\cdot 0,5\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,1$	$c=2d=15,6$	2H
Pyroaurite	$[\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8][\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	$a=a_0=3,109$	$c=3d=23,41$	3R
Meixnerite	$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8\cdot 0,5(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,046$	$c=3d=22,92$	3R
Sjögrinite	$\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8\cdot 0,5\text{CO}_3\cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,113$	$c=2d=15,61$	2H
Stichtite	$\text{Mg}_3\text{Cr}(\text{OH})_8\cdot 0,5\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,10$	$c=3d=23,40$	3R
Takovite	$\text{Ni}_3\text{Al}(\text{OH})_8\cdot 0,5\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,025$	$c=3d=22,59$	3R
Reevésite	$\text{Ni}_3\text{Fe}(\text{OH})_8\cdot 0,5\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,081$	$c=3d=23,05$	3R
SO ₄ Hydrotalcite	$\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6\cdot 0,5\text{SO}_4\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$a=a_0=3,04$	$c=3d=26,55$	3R
Wermlandite	$\text{Mg}_7(\text{Al}_{0,57}\text{Fe}_{0,43}^{3+})(\text{OH})_{18}[(\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,4})(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$	$a=3a_0=9,303$	$c=2d=22,57$	2H
11A-phase	$[\text{Mg}_{3,96}(\text{Al}_{1,98}\text{Fe}_{0,06}^{3+})(\text{OH})_{12}][\text{Na}_{0,56}(\text{SO}_4)_{1,3}\cdot 7,3\text{H}_2\text{O}]$	$a=\sqrt{3}a_0=5,28$	$c=d=11,16$	1H
Honessite	$[(\text{Ni}_{5,55}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{2,35}^{3+})(\text{OH})_{16}][(\text{SO}_4)_{1,18}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$	$a=a_0=3,083$	$c=3d=26,71$	3R
Shigaite	$[\text{AlMn}_2^{2+}(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\cdot \text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a=3a_0=9,512$	$c=3d=33,074$	3R

Tableau 1

Ces minéraux sont rapportés depuis le début du XX^{ème} siècle¹⁵, et la préparation de phases synthétiques est basée généralement sur la précipitation contrôlée de solutions

aqueuses qui contiennent les cations métalliques et a commencé avec le travail de Feitknecht.¹⁶

Depuis la fin des années soixante, un intérêt croissant est porté aux HDL pour trouver de nouvelles méthodes de synthèse, d'étudier les propriétés d'échange anionique, électrochimiques et magnétiques et de réaliser une caractérisation structurale de ces matériaux. Ces études ont fini par trouver des applications en catalyse hétérogène, pharmaceutiques, etc.

I-2-2-4- Taux du métal trivalent

Dans les minéraux naturels de type hydrotalcite, le rapport M^{II}/M^{III} est souvent proche de 3 ce qui correspond à une valeur de x de 0,25. Pour les composés synthétiques, la plupart des auteurs^{17, 18, 19, 20, 21} s'accordent pour fixer les variations de x entre 0,2 et 0,4 dans les cas les plus probable avec une forte accumulation pour un taux de $x=0,25$. Dans tous les cas, ce n'est pas évident qu'une phase HDL pure sont toujours obtenue, c'est-à-dire que la composition globale du précipité correspond à celle attendue, mais contient des phases secondaires telles que des hydroxydes ou sels du métal divalent.

Pour une tentative de préparation d'une phase HDL avec un taux de substitution inférieur à 0,2, il y a apparition de l'hydroxyde $M(OH)_2$ ou de l'oxyde correspondant²²; de même, au delà de la limite supérieure, l'excès se transforme en hydroxyde du métal trivalent. La figure 5 montre ces limites du taux de substitution pour le couple [Mg-Al] d'après Gastuche.²⁷

Brindley et Kikkawa expliquent ces limites par l'augmentation des répulsions électrostatique entre métal trivalent dans les feuillets si $x > 1/3$ ²³, et aussi par la répulsion entre les espèces anioniques interlamellaires. La limite inférieure pourrait correspondre à une grande distance entre ces anions interlamellaire qui mènent à une chute des domaines interfoliaires.

Pour des valeurs particulières de x , des surstructures peuvent être attendues. Dans les autres cas, les composés sont essentiellement non-stoechiométriques, sans ordre à longue distance des cations métallique dans les feuillets. En revanche, une valeur particulière peut être observée systématiquement dans quelques systèmes, par exemple $x=1/3$ dans les phases [Zn-Cr]^{24, 25, 26}. Ces valeurs particulières sont aussi souvent reportées pour les minéraux, principalement les valeurs $x=1/3$ et $x=1/4$.

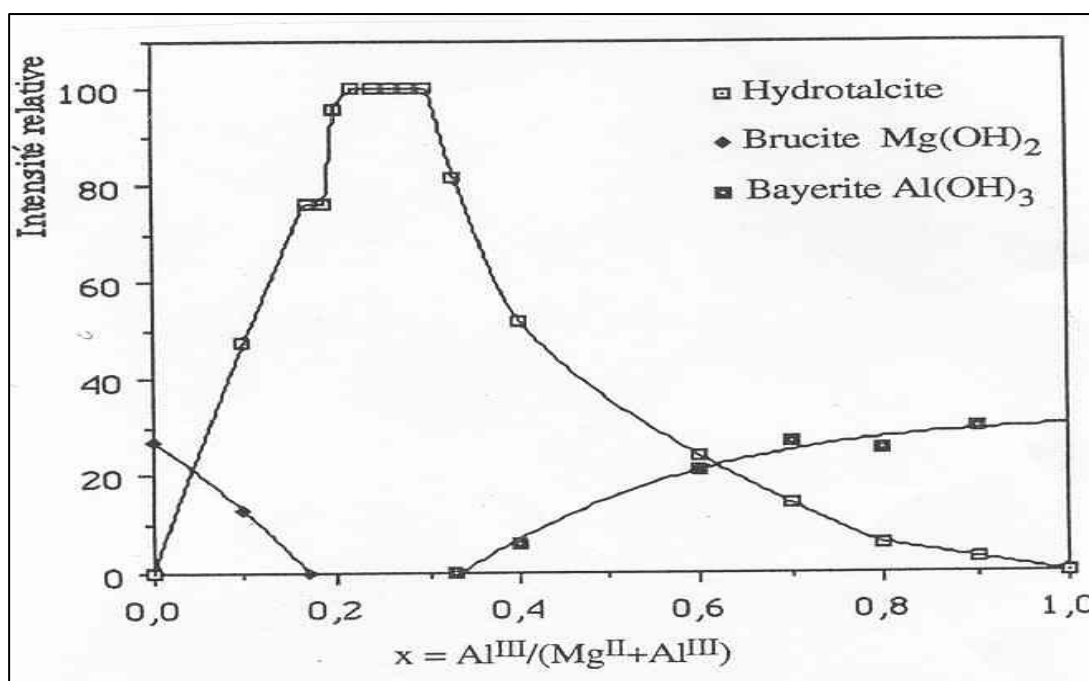


Figure 4: Les limites du taux de substitution pour le couple magnésium-aluminium²⁷

I-2-2-5- Composition des feuillets

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments:

- cations divalent: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...
- cations trivalent: Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga...

Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62-0,69 Å² pour les trivalents, avec l'exception notable, Al: 0,53Å.

Les HDL peuvent aussi être obtenus avec un couple [Li-Al] monovalent-trivalent^{28 29} et [Co-Ti]³⁰ une association divalent-tétravalent ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets; cela est aussi observé généralement dans des minéraux HDL qui contiennent des quantités variables d'éléments mineurs.

Le paramètre de maille a

Les HDL cristallisant en symétrie rhomboédrique ou hexagonale sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètre **a** et **c**.

Nous définissons donc le paramètre de maille **a** qui est lié à la distance inter-cation est en effet sensible à la taille et au rapport de ces cations. Les figures 5-1 et 5-2 représentent

respectivement l'évolution du paramètre **a** en fonction du rayon trivalent et du taux de substitution. Le fait de remplacer des cations divalents par des cations trivalents de rayon généralement inférieur, le paramètre **a** décroît quand le taux de substitution x augmente, et augmente avec l'augmentation du rayon métallique trivalent.

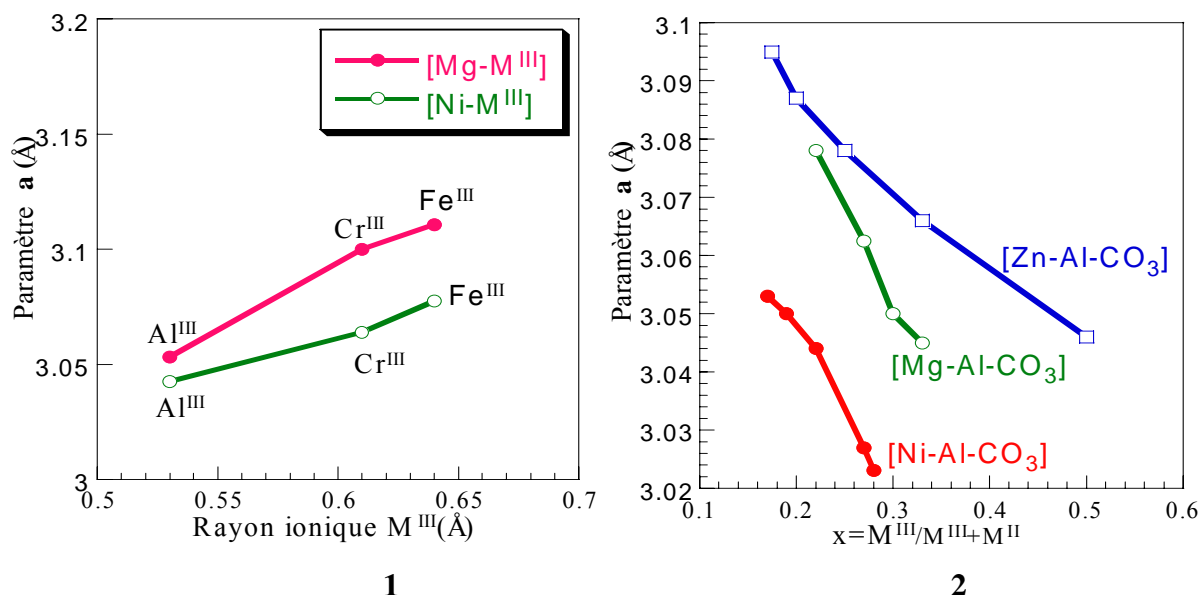


Figure 5 : -1 : évolution du paramètre **a** en fonction du rayon trivalent.

-2 : évolution du paramètre **a** en fonction du taux de substitution.

Brindley et Kikkawa (1979)²³ El Malki (1991)³¹.

Structure des couches

Dans les HDL, l'environnement de l'octaèdre des cations métalliques est loin d'être un polyèdre régulier. Les octaèdres sont aplatis fortement le long de la direction de l'empilement, en abaissant la symétrie de O_h à D_{3d} . Les plus hauts sont les octaèdres dont le métal a un rayon ionique moyen, les plus aplatis sont les octaèdres avec un abaissement de l'épaisseur de la couche et une augmentation de la distance **a** entre métaux qui est la même entre groupes OH sur même côté de la couche.

Si le rayon d'un des cations métallique est trop grand, la coordination de l'octaèdre est perdue en s'ouvrant d'un côté de l'octaèdre sur le domaine interlamellaire qui mène à une coordination supplémentaire avec une molécule d'eau interlamellaire. La symétrie autour du métal est abaissée de D_{3d} à C_{3v} . ceci est observé dans les minéraux du groupe de

l'hydrocalumite. Pour les couches [Ca-Al], trois distances différentes sont observées autour du calcium: 3 Ca-OH à 2,375Å, 3 Ca-OH à 2,455Å, et 1 Ca-OH à 2,497Å.

I-2-2-6- Anions interlamellaires

Dans les HDL, les domaines interlamellaires contiennent des anions et des molécules d'eau. Et la nature des liaisons qui se produisent entre ces ions ou molécules et la structure hôte impose l'arrangement des espèces interlamellaires dans l'interfeuille, et facilitent les processus de réorientation et de diffusion. En revanche, une forte affinité des anions diminue la mobilité, comme dans le cas de phases « carbonates » pour lesquels l'anion est difficilement échangeable³². L'échange anionique demeure pourtant une caractéristique essentielle des composés HDL.

Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée par conséquent entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur.

Ces anions peuvent être:

- des anions inorganiques simples: fluorures, chlorures,...
- oxo anions: carbonates, nitrates, sulfates, bromates,...
- oxo et polyoxo-metallates: chromates, dichromates, $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$,...
- complexe anionique: ferro et ferricyanure, $(\text{PdCl}_4)^{2-}$,...
- anions organiques: carboxylates, phosphonates, alkylsulfates,...

Par rapport à la dimension, charge et disposition des espèces interlamellaire, l'espacement fondamental des couches est fortement modifié. La grande variété d'espèces inorganiques et organiques rencontrées dans le domaine interlamellaire introduit un caractère hydrophobe ou bien des contraintes géométriques particulières (inclinaison de molécules, interdigitation³³) qui induiront alors la dimension de l'espace interlamellaire.

Le composé [Mg-Al-SO₄, CO₃] avec $d=16,5 \text{ Å}$ ³⁴ présente une structure constituée de feuillets type brucite avec une surstructure selon l'axe c, caractérisée par une alternance ordonnée du contenu interfoliaire CO₃²⁻ et SO₄²⁻ dont les distances lamellaires correspondent respectivement à 7,56Å et 8,85Å. D'autres systèmes présentent également ces effets de stade. La présence d'une interstratification semble due aux différentes orientations des molécules

dans l'espace interlamellaire, nous citerons ainsi le cas des téréphtalates et des carbonates³⁵ et ceux plus récents des succinates.³⁶

Distance interlamellaire

Cette distance séparant deux feuillets consécutifs est l'addition de deux grandeurs: celle relative à l'épaisseur des feuillets et celle de l'espace interfoliaire. La première de ces grandeurs est, en première considération, fixe. Elle représente la dimension des plans d'octaèdres (feuillelet de type brucitique) perpendiculairement à l'axe d'empilement à laquelle s'additionne l'espace de Van der Waals défini par les liaisons de type hydrogène. Elle est communément fixée à 4,8 Å. La seconde grandeur dépend bien entendu de la nature de l'anion interlamellaire mais aussi de son orientation. Plusieurs études ont mis en évidence la forte dépendance de la distance interlamellaire, vis-à-vis de la taille et de la charge de l'anion. Boehm et *al.*(1977)⁴³ ont montré, pour le composé $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6 \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que la distance **d** passe de 7,73Å à 32,6Å en échangeant l'anion chlorure par alkyl-sulfate $n\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4$.

La distance interfoliaire dépend également de la température et de l'humidité relative^{37 19}. La takovite intercalée par des anions sulfate donne un espacement des feuillets de 8,9Å pour des humidités relatives inférieures à 50%; cette distance passe à 10,8Å pour des humidités relatives supérieures à 50%. D'autres résultats intéressants, reporté par BISH²⁰, montrent que des HDL sulfatés ou chlorurés peuvent être solvatés par l'éthylène glycol, le glycérol, etc. Par exemple, la distance interlamellaire d'un composé [Ni-Al-Cl] passe de 7,8Å dans l'eau à 12,9 Å dans l'éthylène glycol. Cela démontre, la dépendance de la distance interfoliaire vis-à-vis de la nature du solvant.

I-3- Préparation des HDL

Les formes naturelles de ces composés sont assez rares dans la nature, mais diverses méthodes, simples dans leur principe, permettent la préparation d'un grand nombre de matériaux nouveaux.

I-3-1- Méthode de coprécipitation à pH constant

C'est la méthode sans doute la plus usuellement utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle s'est répandue après les développements apportés par Gastuche et *al.* (1967)²⁷ et Miyata (1975)³⁸. Elle est basée sur l'addition lente d'une solution des sels des métaux divalent et trivalents en proportions adéquates dans un réacteur contenant initialement de l'eau. Une solution alcaline, ajoutée dans le réacteur de façon à maintenir le pH à une valeur sélectionnée, conduit à la coprécipitation des sels métalliques. Le pH de coprécipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Des traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation: mûrissement à diverses températures³⁹, sous reflux, ou en conditions hydrothermales^{40, 41, 42}.

Les cations métalliques dans la phase HDL obtenue viennent évidemment de la solution des sels métalliques, mais l'origine des anions interlamellaires doit être discutée. Si ces anions sont les contre anions des sels métalliques ils viennent de la même solution. Si la préparation est exécutée à très haut pH, l'anion interlamellaire peut être l'hydroxyle qui vient de la solution alcaline. Quand la solution alcaline est une solution de carbonate de potassium, l'anion intercalé est le carbonate à cause de la haute sélectivité des HDL pour les carbonates. De plus, quand la préparation est exécutée à pH relativement hauts, on doit travailler sous une atmosphère inerte pour éviter la contamination par des carbonates. L'anion à intercaler peut également être initialement présent à concentration suffisante dans le réacteur.

Selon les conditions de la précipitation, on peut obtenir généralement un HDL bien cristallisé ou une matière quasi amorphe. Quelques-uns de ces paramètres expérimentaux sont évidents, comme:

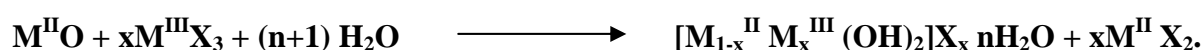
- température dans le réacteur,
- pH du milieu de la réaction,
- concentration de la solution des sels métallique,
- concentration de la solution alcaline,
- taux du courant de réactifs,
- mûrissement du précipité,

Les autres paramètres sont moins évidents, tel que:

- accumulation d'électrolytes dans le milieu de la réaction,
- hydro dynamique de la dilution d'espèce réactive, relative au mécanisme d'agitation, géométrie du réacteur comportant les réactifs.

I-3-2- Méthode «sel + oxyde»

Cette méthode a débuté avec les travaux de Boehm.⁴³, et Woltermann⁴⁴ par la synthèse de [Zn-Cr-Cl]; le même composé a été préparé par Lal et Howe²⁴ qui ajoutent progressivement le chlorure de chrome en proportion adéquate à la suspension aqueuse d'oxyde de zinc maintenue sous agitation mécanique. L'équation bilan de la réaction s'écrit alors sous la forme suivante:



Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériaux HDL avec différentes combinaisons de métal divalent et trivalent donnant lieu à des produits bien cristallisés^{26 45 46 47}.

I-3-3- Hydrolyse induite

Méthode développée par Taylor⁴⁸ et qui d'après cet auteur se rapprocherait le plus du processus naturel de formation des minéraux de type hydrotalcite. Dans un premier temps, l'hydroxyde du cation trivalent est précipité à pH constant et à une valeur légèrement inférieure au pH de précipitation du deuxième cation. D'autre part, une solution séparée contenant ce cation divalent est amenée au même pH que la solution précédente. Enfin, l'hydroxyde en suspension du cation trivalent est ajouté à la solution du cation divalent en maintenant le pH constant par ajout contrôlé d'une solution basique.

I-3-4- Traitement hydrothermal

On distingue deux méthodes faisant appel à des pressions et des températures élevées.

a- synthèse hydrothermale

Procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, il fut décrit par Paush et al⁴⁹ pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte

d'oxyde de magnésium et d'aluminium en suspension à 100-350°C et sous Pression hydrostatique. Les auteurs reportent ainsi l'obtention de [Mg-Al-CO₃] dans des domaines de composition où le degré de substitution x varie entre 0,25 et 0,44.

Une synthèse similaire a été effectuée en remplaçant les carbonates CO₃²⁻ par les ions hydroxyles OH⁻, pour cela une suspension aqueuse d'oxyde de magnésium et de sel d'aluminium a été utilisée dans un milieu décarbonaté⁵⁰.

b- Recristallisation hydrothermale

L'objectif consiste ici à améliorer la cristallinité de certains matériaux par voie hydrothermale des produits obtenus par coprécipitation et dont les analyses par diffraction des rayons X révèlent la présence de phases amorphes importantes. Le matériau est chauffé en bombe hermétique sous pression autogène.

I-3-5- Echange anionique

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. Donc cette grande capacité d'échange des HDL due à la faible liaison entre les anions et la structure hôte est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux, notamment hybrides, mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés

Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après 24 h d'agitation à température ambiante.

I-3-6- La reconstruction

Cette méthode développée notamment par Chibwe et Jones⁵¹ concerne plus particulièrement les HDL à base de magnésium et aluminium et permet de synthétiser des phases contenant des anions assez divers.^{47 52} En effet, il a été démontré que si on calcine un composé de type hydrotalcite à une température n'excédant pas 450°C, on peut, par simple remise en solution de la phase calcinée, reformer une phase HDL^{53 54}. Pour cela, une condition doit être respectée: l'espèce anionique du domaine interlamellaire doit être volatile

et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les métaux présents. Le précurseur le plus adapté est la phase carbonatée, mais on peut aussi envisager la reconstruction avec des phases intercalées par des halogénures, des nitrates ou des anions organiques. La solution utilisée pour réaliser la régénération contient alors l'anion que l'on désire intercaler.

Cette propriété des HDL peut être utilisée dans le domaine de la catalyse, par exemple pour la régénération d'un catalyseur de composition simple, l'élimination de contaminants peut se faire par une simple calcination.

I-4- Applications

Les composés de type hydrotalcite suscitent un intérêt grandissant aussi bien dans l'industrie que dans le milieu médical et sont l'objet de nombreux brevets. Les domaines d'application sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique.

I-4-1- Précurseurs de catalyseurs

Les phases de type hydrotalcite peuvent conduire par traitement thermique et réduction à des oxydes mixtes homogènes avec une taille cristalline petite (de l'ordre de quelques μm). La surface spécifique obtenue est élevée, ceci est un atout en catalyse où les réactions d'interface, initiatrices, sont prépondérantes. Lorsqu'il présente un ordre, le support HDL permet une bonne dispersion des phases oxydes, limitant les phénomènes de ségrégation, ce qui est un atout supplémentaire pour les réactions de catalyse⁵⁵, et ces oxydes servent de catalyseurs pour la synthèse d'alcools⁵⁶.

Les HDL sont également précurseurs de catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène et d'oxydes de propylène et pour l'oligomérisation de cétone et d'aldéhydes.⁵⁷

I-4-2- Echangeurs anionique et adsorbants

De par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux

polluées. L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques⁵⁸ voire même radioactives⁵⁹, est envisageable par adsorption ou bien incorporation.

I-4-3- Electrolytes, conducteurs protoniques

Ces matériaux s'avèrent électro-chimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées⁶⁰. Ils ont également montré des performances en conduction ionique^{61 62}. Étudiée surtout pour la phase $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interlamellaires⁶³, d'autre part, à la mobilité des anions dans cet espace.

I-4-4-Applications médicales

Des hydrotalcites $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique^{64 65}.

Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer⁶⁶.

I-4-5- Applications diverses

Les matériaux de type hydrotalcite possèdent aussi des propriétés physiques très intéressantes qui sont également exploitées dans des domaines variés. On peut citer par exemple leur utilisation comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance de ce matériau à la température. Les HDL font aussi partie de la composition de résines de moulage où en sus de la stabilisation thermique, ils empêchent la décoloration par immobilisation des agents colorants. Finalement, un aspect des HDL qui n'est pas souvent discuté, est leur fort pouvoir d'absorption des rayonnements. On trouve dans la littérature une application très originale liée à cette propriété: des phases HDL, intercalant des silicates ou des phosphates, sont utilisées comme charge dans un polymère dont on augmente ainsi l'absorption IR entre 5-30 μm . De tels films polymères sont utilisés comme protection dans les serres.

Plus récemment, l'utilisation de composés de type hydrotalcite en tant que phases lamellaires à piliers, par analogie avec les argiles cationiques à piliers, ouvre la voie à de nouvelles applications industrielles de ces matériaux.

En effet, il est possible de créer un pontage entre des espèces anioniques intercalées de géométrie appropriée et le feuillet par chauffage.

L'insertion de ces anions de grande taille entraîne une augmentation de la distance interfeuillet et la formation de piliers entre les couches octaédriques pouvant ainsi accroître la surface spécifique et donc l'activité catalytique de ces matériaux et surtout en leur conférant des propriétés texturales susceptibles de conduire à des effets intéressants au niveau de la sélectivité dans certaines réactions.

I-5- Etude hygrométrique

La description structurale des HDL que nous avons donnée précédemment est basée sur des feuillets hydroxylés $M(OH)_2$ séparés par des domaines interfoliaires d'anions solvatés par des molécules d'eau.

La distance interlamellaire dépendra ainsi principalement de la nature et de l'état de solvation de ces entités interlamellaires et dans une moindre proportion de la nature des cations métalliques dans le feuillet. Dans ce contexte, il faut insister sur le fait que les conditions de lavage et de séchage, l'hydratation, ou les traitements thermiques peuvent modifier reversiblement, et parfois irréversiblement, les propriétés physiques de l'HDL.

On peut donc s'attendre à ce que le contrôle de l'hygrométrie de l'atmosphère environnant l'échantillon, ainsi que la température à laquelle est porté cet échantillon soient des paramètres importants pour décrire l'évolution et la stabilité des phases observées.

I-5-1- Définition de l'humidité relative

L'humidité relative (HR), encore appelée degré hygrométrique, est une caractéristique quantitative de l'humidité de l'air (c'est-à-dire d'air humide, composé d'air sec et de vapeur d'eau), la grandeur HR mesure le rapport en pourcentage de la pression partielle de vapeur d'eau P_{vap} contenue dans l'air à la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$ qu'elle y aurait si elle se

trouvait à l'état de saturation à la même température T; l'humidité relative a donc à chaque

instant l'expression:
$$HR = 100 \times \frac{P_{vap}}{P_{sat}}$$

Ce rapport positif, qui est un indicateur fondamental de l'humidité de l'air, peut varier normalement de la valeur 0 pour un air parfaitement sec (que l'on ne trouve en fait jamais, ni dans la basse atmosphère, ni même dans la moyenne atmosphère) à la valeur 100 (pour un air où, en principe, se déclenche le processus de condensation de la vapeur d'eau); en cas de sursaturation, il arrive que la valeur de HR% devienne supérieure à 100 mais légèrement et passagèrement, du moins en conditions naturelles. Par ailleurs, il est à noter que l'humidité relative exprime tout aussi bien, à l'instant et à la température considérés, le rapport en pourcentage de la masse m de vapeur d'eau contenue dans l'air à la masse maximale m_w qu'il faudrait pour saturer cet air à la même température sans qu'il y ait condensation.

Cette notion d'humidité relative est évidemment utilisable pour des mélanges gazeux autres que l'air.

I-5-2- Etudes hygrométriques et méthodes

Les processus d'hydratation et de déshydratation de beaucoup de composés organiques et inorganiques sont souvent accompagnés par des changements structuraux et morphologiques. La diffraction de rayon X est une technique très puissante pour étudier les processus de ces réactions. L'analyse thermique est une autre technique importante souvent employée pour obtenir l'information requise pour comprendre ces processus. Des instruments disponibles dans le commerce pour la diffraction de rayon X et analyse thermique avaient été développés séparément.

La caractérisation des matériaux en fonction de la température et de l'humidité relative est très importante surtout pour les échantillons sensibles à une hydratation, ou déshydratation. Nous allons présenter dans cette partie quelques exemples de matériaux étudiés sous des humidités contrôlées et les dispositifs expérimentaux utilisés.

- Par exemple, l'espace interlamellaire du minéral montmorillonite⁶⁷ est connu par sa variation avec la pression de vapeur d'eau. De la même façon, quelques composés organiques

tels que cyclodextrine amorphe avec ketoprofen ou nifedipine ⁶⁸ et aussi le monohydrate de lactose ⁶⁹ est sensible à l'hydratation par la vapeur d'eau. Pour ces matières, il est essentiel d'obtenir des modèles de diffraction de rayon X sous contrôle d'humidité relative et de température.

Un appareil de diffraction de rayon X avec un système de contrôle d'humidité a été rapporté par Watanabe et Sato ⁶⁸(1988). Dans ce système, l'humidité relative est modifiée en utilisant des vannes manuelles. La température de l'échantillon a été fixée à 25°C. Ce système était bien prévu pour l'analyse de montmorillonite par diffraction de rayon X à humidité relative différente, à une température constante.

Iwasaki et Torii ⁷⁰(1991) ont conçu un système différent dans lequel l'espace de l'échantillon dans le diffractomètre de rayon X a été relié à une chambre thermiquement isolée produisant de la vapeur d'eau saturée. Parce que la pression de vapeur d'eau saturée est connue à toute température, l'humidité relative environnant l'échantillon était indirectement contrôlé en variant la température de l'espace de l'échantillon et le générateur de la vapeur d'eau. Ce système est élégant et il a la capacité d'être informatisé, mais le diffractomètre exige une longue tuyauterie qui lie le générateur de vapeur d'eau et l'espace de l'échantillon. Comme ceci peut causer une instabilité de l'isolement thermique, le contrôle indirect de l'humidité relative n'est pas entièrement fiable.

Nakazawa ⁷¹ a amélioré un système pour l'analyse par diffraction des rayons X sous contrôle de température et d'humidité relative (figure 6). Ce système est basé sur les deux systèmes décrits au-dessus, mais sans leurs intrinsèques limitations. Le système fonctionne automatiquement et peut avoir des usages larges. Il a servi à mesurer les variations de l'espace interlamellaire de la montmorillonite à humidité relative variable dont les diffractogrammes de rayon X sont donnés dans la figure 5, et il a permis aussi de suivre l'effondrement du cristal de NaCl dû à la déliquescence.

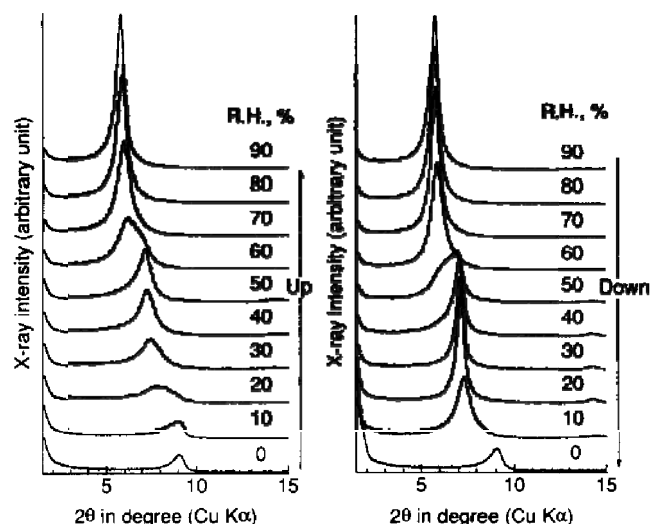


Figure 5: les diffractogrammes X de la Na-montmorillonite à humidité relative croissante (0%-90%) et d'humidité relative décroissante (90% - 0%) à 30°C.

Le principe du système est donné sur la figure 6. Quelques détails sont donnés dans la Figure 7. L'échantillon est placé dans une enceinte chauffante avec une entrée de gaz humide. L'humidité spécifiée est obtenue en mélangeant N₂ sec (V₂) et N₂ humide (V₁) saturé avec de la vapeur d'eau. Ces vannes sont pilotées via une sonde liée au contrôleur d'humidité relative. Tous les contrôleurs sont reliés à un ordinateur principal qui pilote également le diffractomètre. Ainsi toutes les fonctions sont programmables et les mesures sont effectuées automatiquement sous l'humidité relative de 0% à 95%, et des températures de l'ambiante à 60°C.

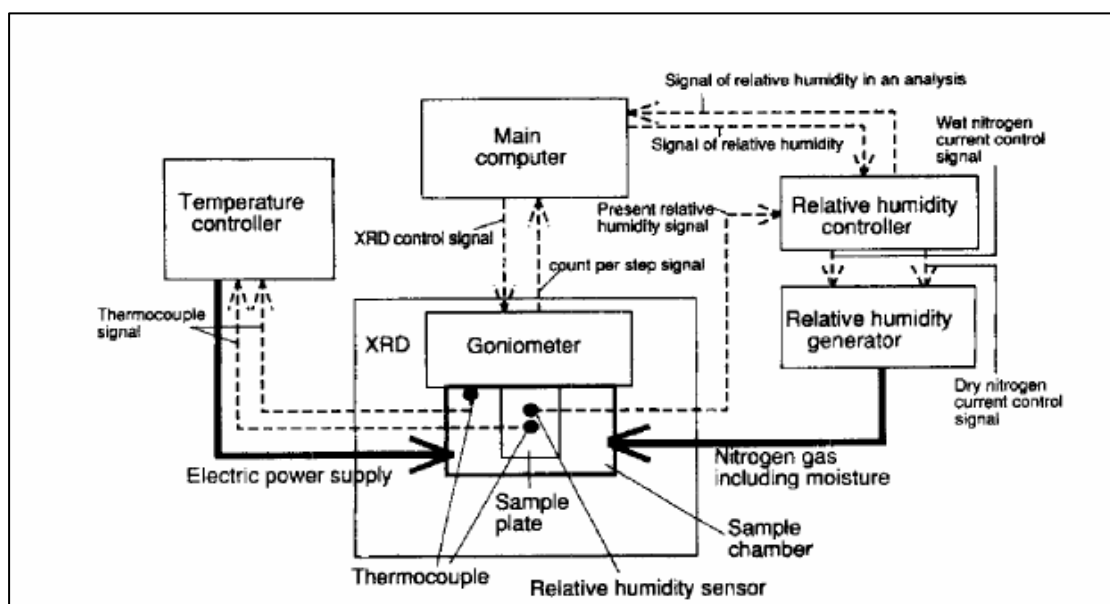


Figure 6: présentation du système pour l'analyse DRX sous humidité relative contrôlée et température d'après Nakazawa.⁷¹

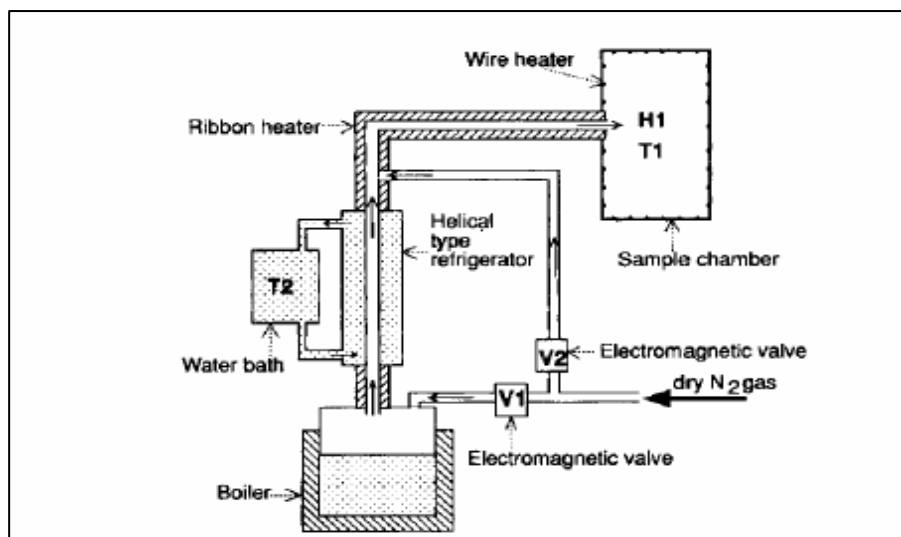


Figure 7 : présentation schématique du générateur d'humidité relative.

- Les processus d'hydratation/déshydratation sont utilisés aussi pour améliorer la cristallinité des protéines.⁷² La grande taille et la forme irrégulière de ces molécules et les faibles interactions intermoléculaires sont des raisons pour lesquelles les cristaux de protéine sont souvent instables. Une nouvelle approche pour obtenir les cristaux appropriés est de transformer des cristaux déjà développés. Les premières expériences systématiques dans cette direction ont été rapportées par Perutz et *al*⁷³. Ils ont monté des cristaux dans des capillaires de verre reliés à une enceinte à HR contrôlée par l'intermédiaire d'une solution saline de concentration définie. Le changement d'humidité relative dans le capillaire, en modifiant la concentration de la solution saline a produit différentes formes de cristal.

Le dispositif expérimental utilisé par Kiefersauer⁶⁸ pour l'étude des cristaux de protéines est représenté sur la figure 8, dont le principe est le suivant: Ici encore une arrivée d'air sec (1) est séparée en deux flux par des vannes pilotées V_1 et V_2 . Le mélange d'air sec et d'air saturé d'humidité obtenu dans le réservoir d'eau (3) est amené au support du cristal (5).

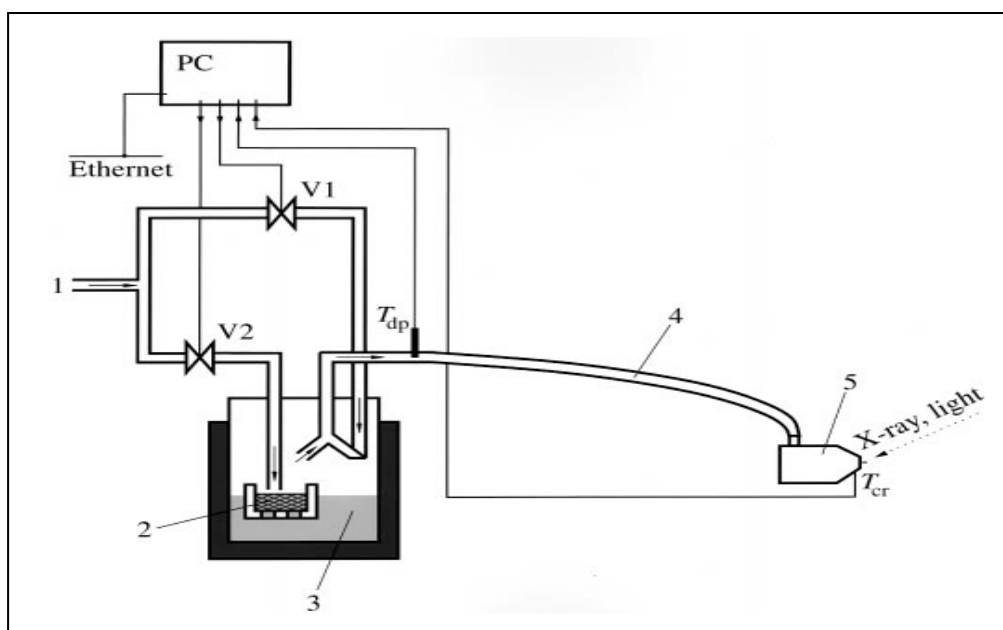


Figure 8 : présentation du dispositif expérimental pour l'analyse DRX sous humidité relative contrôlée d'après Kiefersauer.

- L'évolution thermique de l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sous atmosphère sèche et sous humidité contrôlée a été étudiée par T. Arii et A. Kishi ⁷⁴, par différentes méthodes d'analyse.

Cette étude montre que l'évolution thermique de l'acétate anhydre de zinc est remarquablement influencée par la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère et était tout à fait différent de celui en atmosphère sèche de gaz. Dans une atmosphère d'humidité élevée, la diffraction X montre que l'acétate anhydre de zinc est directement décomposé en oxyde de zinc par la réaction avec de la vapeur d'eau. Par conséquent, la formation de l'oxyde de zinc est accélérée avec l'augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau. Ces résultats ont démontré que les analyses thermiques telles que la TG-ATD-SM, le SCTG et la DRX-DSC sont les outils indispensables pour déterminer le mécanisme de décomposition avec le détail suffisant pour comprendre des processus thermiques complexes, notamment durant la synthèse des matériaux néo-céramiques, et en particulier, la synthèse d'oxydes métalliques par l'intermédiaire de la décomposition thermique de précurseurs organométalliques en employant une atmosphère d'humidité contrôlée.

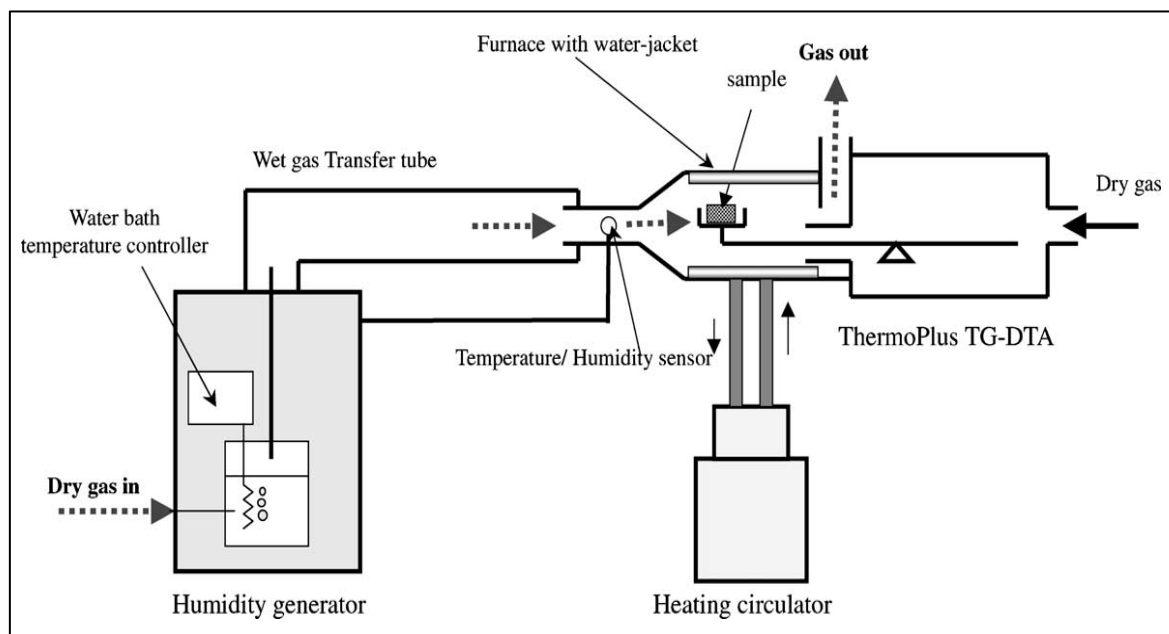


Figure 9: Dispositif expérimental du système d'analyse thermogravimétrique en fonction de l'humidité relative.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des électrolytes solides qui présentent une conductivité ionique élevée. Des travaux antérieurs, on montré que cette conductivité est principalement protonique et étroitement liée à l'état d'hydratation du composé. Moneyron et *al.*⁷⁵ ont utilisé un dispositif expérimental (figure10) permettant de caractériser la réponse d'un capteur à base de $[\text{Zn-Al-Cl}]$ sérigraphié en fonction de l'humidité relative. La cellule de mesure est constituée d'une partie supérieure dans laquelle le capteur est maintenu à température contrôlée, et d'une partie inférieure contenant un peu d'eau. Ces deux parties sont séparées par deux écrans métalliques perforés et polis qui limitent les transferts thermiques radiatifs tout en permettant la diffusion de la vapeur d'eau. Le support et le réservoir d'eau sont chauffés ou refroidis par deux des éléments à effet Peltier. Ainsi, le capteur peut être maintenu à une température constante tandis que la température du réservoir est ajustée pour obtenir l'humidité relative désirée.

L'étude montre que le capteur répond de façon rapide et réversible aux variations d'humidité relative. Lorsque HR varie de 10 à 90%, la conductivité est multipliée par un facteur d'environ 50.

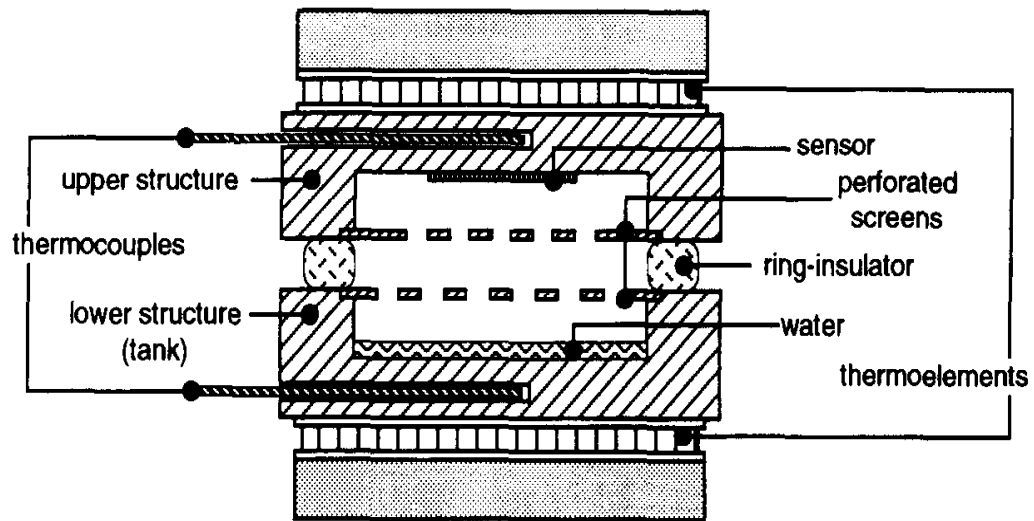


Figure 10 : Section transversale de la cellules Hygrométrique.⁷⁶

VI- Références bibliographiques

-
- ¹ Solin. S. A, *j.Mol. Cat*, **27**, 293 (1984).
- ² Allman. R, *Acta Cryst* , **B24**, 972-977 (1968).
- ³ Allman. R, H. Lohse. H. N. JHB. *Miner. MH*, **6**, 161 (1966).
- ⁴ Ingram. L and Taylor. H. F. W, *Miner. Mag*, **36**, 465 (1967).
- ⁵ Allman. R, *Chimia*, 1970, 24, 99.
- ⁶ Drits. V.A, Sokolova. T.N., Sokolova. G.V, and Cherkashin. V.I, *Clays Clay Miner*, **35**, 401 (1987).
- ⁷ Ennadi. A., Khaldi. M, de Roy. A and Besse. J.-P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **244**, 373 (1994).
- ⁸ Rius. J, Allmann. R, *Z Kristallogr.*, **168**, 133 (1984).
- ⁹ Delmas. C, Fouassier. C, Hagenmuller. P, *Physica*, **99B**, 81 (1980).
- ¹⁰ Martin. K.J and Pinnavaia. T.J, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 541 (1986).
- ¹¹ Kurkanove. N. S, Chernykh. V. V, Zapiski Vsen, *Mineral Obshch*, **55**, 128 (1926).
- ¹² Aminoff. G, Bromé. B, *Vetenskaps Handl*, **9**, 23 (1930).
- ¹³ H. H. Read, B. E Dixon, *Miner. Mag*, **23**, 309 (1933).
- ¹⁴ Frondl. C, *Groups. Amer. Mineral*, **26**, 295 (1941).
- ¹⁵ Kurnakov. N.S and Chernykh. V.V, *Zapiski Rossiysk Mineral.*, **55**, 118 (1926).
- ¹⁶ Feitknecht. W and Geber. M, *Helv. Chim. Acta.*, **25**, 106 (1942).
- ¹⁷ Allmann. R, *N.Jb. Miner Mh.*, 552 (1969).
- ¹⁸ Ingram. L et Taylor. H.F.W, *Miner. Mag.*, **36**, 465 (1967).
- ¹⁹ Taylor. H.F.W, *Miner Mag.*, **39**, 377 (1973).
- ²⁰ Bish. D.L, *Bull. Mineral.*, **103**, 170 (1980).
- ²¹ Drits. V.A., Sokolova. T.N, Sokolova. G.V, and Cherkashin. V.I, *Clays Clay Miner.*, **35**, 401 (1987).
- ²² Thevenot. F, Thèse d'université Blaise Pascal, clermont-ferrand (1989).
- ²³ Brindley. G. W, Kikkawa. S, *American Mineralogist*, **64**, 836 (1979).
- ²⁴ Lal. M, Howe. A.T, *J. Solid State Chem*, **39**, 368 (1981).
- ²⁵ Martin. K.J, Pinnavaia. T.J, *J.Am. Chem. Soc.*, **108**, 541 (1986).
- ²⁶ de Roy. A, Besse. J.P, Bondot. P, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1091 (1985).
- ²⁷ Gastuche M.C., Brown. Mortland. G, M. M., *Clay Minerals*, **7**, 177 (1967).
- ²⁸ Besson, H.; Caillere, S.; Henin, S. *Bull. Groupe Franç. Argiles.*, **26(1)**, 79 (1974).
- ²⁹ Serna C. J., White. J. L., Hem. S. L., *Clays and clay Minerals.*, **25 (6)**, 384 (1977).

-
- ³⁰ Taylor. R.M., Mckenzie. R.M., *Clays and clay Minerals*, **28**, 179 (1980).
- ³¹ El Malki K., *Thèse de l'université, clermont-ferrand* (1991).
- ³² Miyata. S., *Clay and Clay Mineral.*, **31**, n°4, 305 (1983).
- ³³ Leroux. F, Adachi-Pagano. M, Intissar. M, Chauvière. S, Forano. C, Besse. J. P., *J. Mater Chem.*, **11**, 105 (2001).
- ³⁴ Drits. V. A, Sokolova. T. N, Sokolova. G. V, Cherkashin. V. I., *Clay Clay Miner.*, **35**, 401 (1987).
- ³⁵ Kaneyoshi. M, Jones. W, *Chemical Physique letters*, **296**, 183 (1998).
- ³⁶ Pisson. J, Taviot-Guého. C, Israël. Y, Leroux. F, Munsch. P, Itie. J.P, Briois. V, Morel-Desrosiers. N and Besse. J. P., *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 9243-9248 (2003).
- ³⁷ Nickel E.H., Clarke. R.M., *American Mineralogist.*, **61**, 366 (1976).
- ³⁸ Miyata. S., *Clay and Clay Minerals*, **23(5)**, 369 (1975).
- ³⁹ Thevenot. F, *Thèse d'université, clermont-ferrand* (1989).
- ⁴⁰ Reichele W.T., Kang. S.Y, Everhardt. D.S, *Journal of Catalysis*, **101**, 352 (1986).
- ⁴¹ El Malki. K. *Thèse de l'université, clermont-ferrand* (1991).
- ⁴² El Metoui. F., *Thèse de l'université, clermont-ferrand* (1993).
- ⁴³ Boehm. H.P, Steinle. J, Vieyeger. C, *Angew.chem.Int.Ed.*, **16**, 265 (1977).
- ⁴⁴ Woltermann.G.M, *US Patent.*, **4**, 454 (1984),.
- ⁴⁵ de Roy. A, *Thèse d'état de l'université Blaise Pascal, clermont-ferrand* (1990).
- ⁴⁶ El Malki. K, A De Roy, J.P Besse, *Eur.J. Solid State Inorg. Chem*, **26** (1989) 339.
- ⁴⁷ Bigey. L, *Thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand*, 1998.
- ⁴⁸ Taylor. R.M., *clay Miner.*, **19**, 591 (1984).
- ⁴⁹ Pausch I., Lohse. H.H., Schûrmann. K. and Allmann. R., *Clays Clay Miner.*, **34**, 505 (1986).
- ⁵⁰ Miyata. S, *Clay Clay Miner.*, **28**, 50 (1980).
- ⁵¹ Chibwe K. and Jones. W., *Chemistry of materials.*, **1**, 489, (1989).
- ⁵² Dimotakis. E.D and Pinnavaia. T.J., *Inorg Chem.*, **29(13)**, 2393 (1990).
- ⁵³ Reichle. W, *chem.tech*, **58**, 1986.
- ⁵⁴ Hibino.T, Yamashita. Y, Kosuge. K, Tsunashima, A. *Clays Clay Miner*, **43(4)**, 427 (1995).
- ⁵⁵ Belloto. M, Rebours. B, Clause. O, Lynch. J, Bazin. D, Elkaïm. E, *J. Phys. Chem*, **100**, 8535 (1996).
- ⁵⁶ Reichle, W.T, Kang. S.Y, Everhardt. D.S, *J.catal*, **101**, 352 (1986).
- ⁵⁷ Kohjiya. S, Sato. T, Nakayama. T and Yamashita. S, *Makromol.Chem., Rapid Commun*, **2**, 231 (1981).

-
- ⁵⁸ Sato. T, Wakabayashi. T. and Shimada. M, *Ing.chem.Prod.Res.Dev*, **25**, 89(1986).
- ⁵⁹ Reichle. W, *chem.tech*, **58**, 1986.
- ⁶⁰ Mousty. C, Therias. S, Forano. C. and Besse J.P, *J.Electroanal.chem.*, **374**, 63 (1994).
- ⁶¹ de Roy. A, Besse J.P, and Bondot. P, *Mat;Res.Bull*, **20**, 1091 (1985).
- ⁶² Syzuki. E, Okamoto. M. and Ono. Y, *chem.Lett*, 1487 (1989).
- ⁶³ de Roy. A and Besse. J.P, *solid state ionics*, **35**, 35 (1989).
- ⁶⁴ Miyata. S, *Kagaku Gijutsushi Mol*, **15**, 32 (1977).
- ⁶⁵ Playle. A. C, Gunning. S. R and Lenwlllyn. A. F, *Pharma. Acta. Hel.*, **49**, 298 (1974).
- ⁶⁶ Anabuki H. and S. Myata, *Eur. Patent*, **611**, 75 (1982).
- ⁶⁷ Watanabe. T, and Sato. T, *Clay Sci.* **7**, 129 (1996), This paper was reproduced from "Powder Diffraction" **11**(4), 288 (1988).
- ⁶⁸ Kawano. K, Nakai. Y, and Fukunaga. K, *Yakuzaigaku.*, **45**, 335 (1985).
- ⁶⁹ Mikura. Y, Toguchi. H, and Mitamura. H, *Takeda Kenkyusho Ho.* **34**, 25 (1975).
- ⁷⁰ Iwasaki. T, and Torii. K, *ipn. Tokkyo Koho.*, 311 (1991).
- ⁷¹ Hashizume. H, Shimomura. S, Yamada. H, Fujita. T, and Nakazawa. H. *The Rigaku Journal* **14**. N 1 (1997).
- ⁷² Kiefersauer Reiner, et al. *Journal of Applied Crystallography.*, **33**, 1223-1230 (2000).
- ⁷³ Bragg. W. L, & Perutz. M. F, *Acta Cryst.*, **5**, 323-328 (1952).
- ⁷⁴ Arii. T, Kishi. A, *Thermochimica Acta.*, **400**, 175–185 (2003).
- ⁷⁵ Moneyron. J.E, de Roy. A, Forano. C, Besse. J.P, *Applied Clay Science.*, **10**, 163-175 (1995).

Chapitre II
Synthèse et caractérisation
des phases étudiées

II-1- Introduction

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation des phases HDL intercalées par des anions chlorures et sulfates. Après avoir examiné les différentes méthodes de synthèse communément décrites dans la littérature pour la préparation des phases de type HDL, nous détaillerons la mise au point du protocole de synthèse des phases [Zn-Cr]. La mise au point des conditions de préparation des composés [Zn-Al] et [Cu-Cr] sera également présentée pour faire la comparaison d'une part des deux matrices qui se diffèrent par la nature du cation trivalent et d'autre part de celles qui se diffèrent du cation divalent.

Pour la synthèse des phases HDL intercalées par des anions chlorure, les protocoles expérimentaux reportés dans la littérature sont basés sur deux méthodes: la coprécipitation^{1,2} et la méthode sel-oxyde^{3 4 5}. Au terme de cette étude nous avons privilégié la première qui permet un meilleur contrôle de la composition du milieu réactionnel et donne des produits bien cristallisés et donc plus faciles à caractériser par diffraction des rayons X.

Les phases intercalées par des anions sulfate peuvent être préparées soit par une réaction d'échange anionique à partir des précurseurs contenant des anions chlorures, soit par une coprécipitation directe de la matrice hydroxylée et des anions SO_4^{2-} présents en solution dans le réacteur dès le début de la préparation.

La qualité de cristallisation des produits obtenus est liée à la nature des anions intercalés et aux conditions opératoires. Nous nous sommes attachés à obtenir la meilleure cristallisation possible dans le but d'améliorer la caractérisation structurale et de distinguer les éventuelles variétés.

II-2- Préparation des phases HDL chlorures

II-2-1- Dispositif expérimental

Les phases HDL intercalées par des chlorures sont préparées par coprécipitation directe^{1,2}, le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 11.

Une solution de sels métalliques préparée à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions molaires de chlorures de M^{II} et M^{III} , est ajoutée en continu à débit constant dans un réacteur initialement rempli d'eau maintenue sous agitation. Le pH du milieu

réactionnel est contrôlé par un système de régulation qui commande l'ajout de soude dans le réacteur par l'intermédiaire d'une burette automatique. La phase HDL précipitée est maintenue sous agitation tout au long de l'addition des sels métalliques. Le précipité est ensuite séparé par une série de centrifugations et de lavages ou par filtration, et séché à l'air à température ambiante.

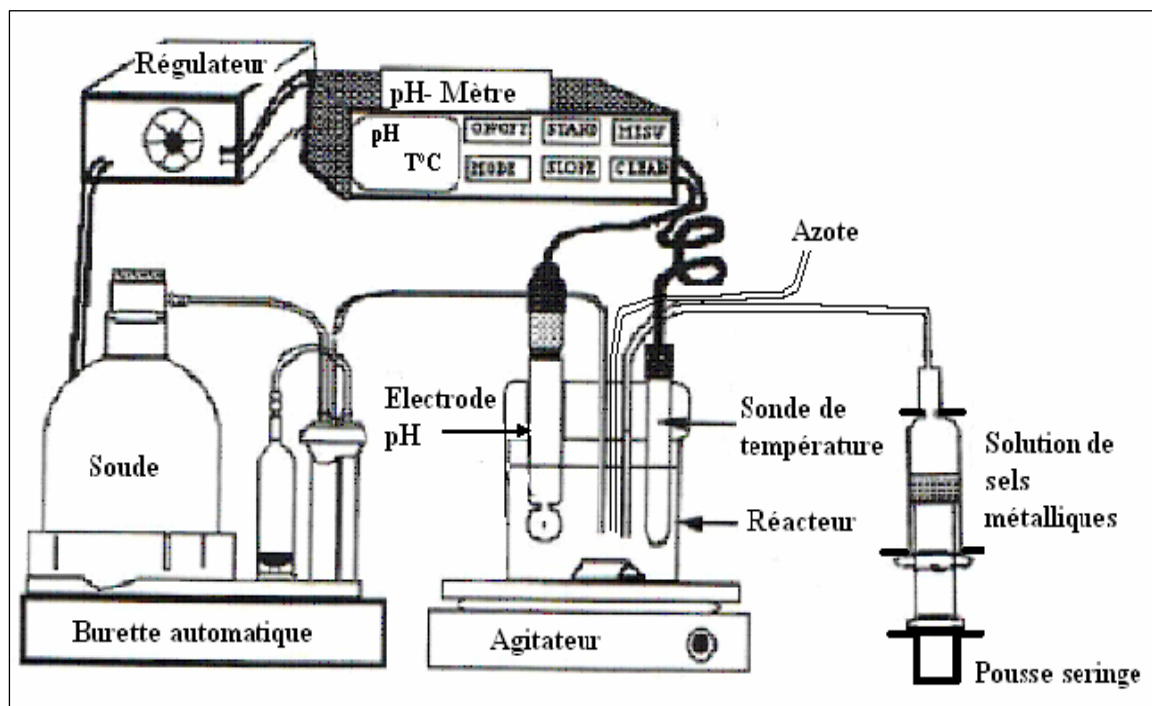


Figure 11: Montage de synthèse par coprécipitation.

II-2-2- Préparation et caractérisation de la phase [Zn-Cr-Cl]

Préparation

La synthèse de cette phase a déjà fait l'objet de plusieurs études au laboratoire et plusieurs méthodes ont été explorées, et chronologiquement la première à avoir été préparée au cours de ce travail. Nous reprenons pour celle-ci le processus d'élaboration et les méthodes de caractérisation de façon plus détaillée que pour les autres composés étudiés.

Les études antérieures^{6, 7, 8, 9, 10}, ont montré que le produit [Zn-Cr-Cl] bien organisé s'obtient uniquement pour un taux de métal trivalent $x=1/3$.

En utilisant le dispositif expérimental précédent (figure 11), nous avons préparé [Zn-Cr-Cl] selon les conditions expérimentales données dans le tableau 2 :

Réactifs <ul style="list-style-type: none"> - Solution de sels métalliques - solution alcaline - contenu initial du réacteur 	<ul style="list-style-type: none"> - 150 ml de solution: 0,5M en ZnCl_2 et 0,25M en CrCl_3. - Soude 1 M. - 100 ml d'eau décarbonaté.
Déroulement de la réaction <ul style="list-style-type: none"> - vitesse d'addition des sels métalliques - point de consigne du pH - T°C - Condition de mûrissement 	<ul style="list-style-type: none"> - 0,3 ml/min. - pH=4,9 - température ambiante - 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
Traitement post-synthèse <ul style="list-style-type: none"> - lavage - séchage 	<ul style="list-style-type: none"> - Centrifugation et remise en suspension dans 400ml d'eau décarbonatée 3 fois. - A température ambiante.

Tableau 2: conditions expérimentales pour la synthèse de [Zn-Cr-Cl].

Le pH de synthèse est choisi en se basant sur les travaux antérieurs^{5,7}, qui ont montré que l'état de cristallisation de [Zn-Cr-Cl] est très sensible au pH de précipitation. Les phases les mieux organisées sont celles obtenues aux pH les plus bas. A pH plus élevé les phases HDL obtenues sont mal organisées du fait de la condensation irréversible des oligomères du chrome dans le milieu réactionnel.

La réaction de précipitation ne débute dans ces conditions de pH bas que lorsque le milieu réactionnel est assez concentré en sels métalliques pour obtenir un abaissement suffisant du pH.

Diffraction des rayons X

Le diffractogramme X de la phase [Zn-Cr-Cl] obtenue est présenté sur la figure 12. Les intensités ont été mesurées dans l'intervalle 2 à 70 degrés en 2θ ($\text{Cu K}\alpha$), avec un temps de comptage de 28 secondes par pas de 0,04:2 θ .

Le diffractogramme correspond à un HDL de symétrie rhomboédrique bien cristallisé. La position angulaire des deux premières raies (003) et (006) observées de façon isolée, donne accès de manière directe à la distance interfoliaire: $d=d_{003}=2.d_{006}=c/3$.

La raie de diffraction (110), située au voisinage de 60 degrés (2θ) donne de même directement accès au paramètre de maille **a** directement qui correspond également à la distance métal-métal dans le feuillet par la relation $a=2d_{110}$. Pour des phases HDL mal organisées, la mesure des positions de ces raies de diffraction particulières permet ainsi de caractériser deux paramètres structuraux importants.

Lorsque la phase HDL est suffisamment bien organisée, comme c'est le cas ici un ajustement des paramètres de maille par la méthode de moindres carrés est effectué sur la totalité des raies de diffraction.

Afin de caractériser la précision des résultats, nous définissons le coefficient de véracité R qui représente une incertitude relative moyenne sur la valeur des paramètres de maille, soit:

$$R = \sqrt{\frac{\left[\sum_i \left(\frac{1}{d_i(obs)} - \frac{1}{d_i(calc)} \right)^2 \right]}{\left[\sum_i \frac{1}{d_i^2(obs)} \right]}}$$

Ainsi que signalé précédemment, les phases HDL de symétrie rhomboédrique sont représentées au moyen de la maille hexagonale. Les résultats de l'ajustement relatif à [Zn-Cr-Cl] sont donnés dans le tableau 3.

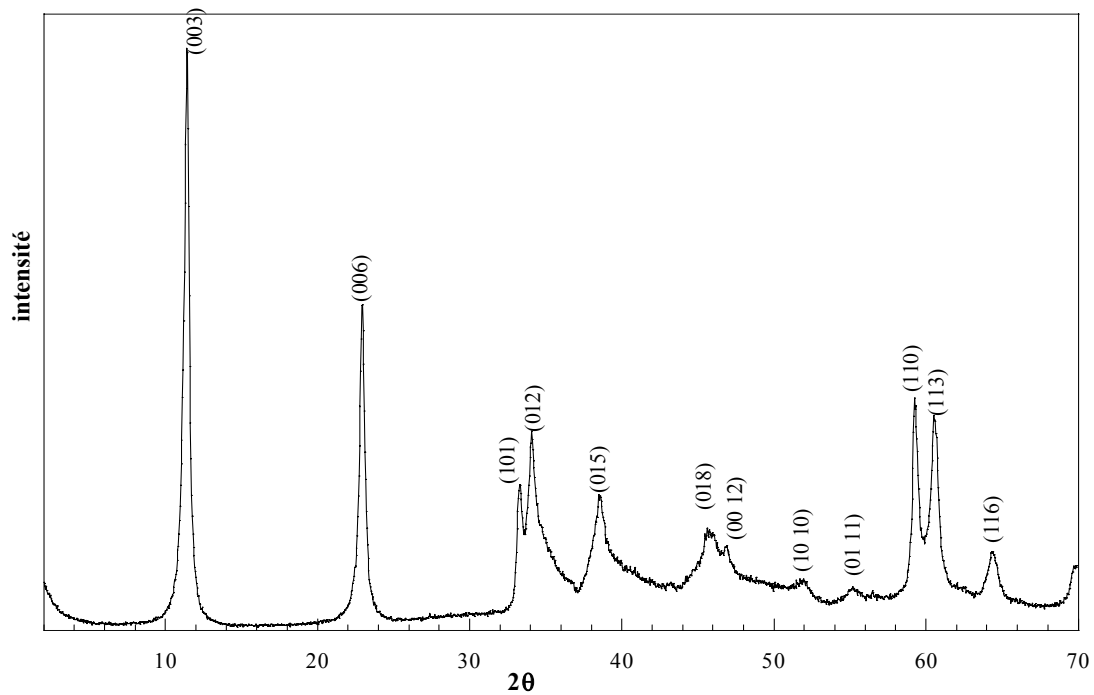


Figure 12: indexation du diffractogramme X de [Zn-Cr-Cl].

Tableau 3: ajustement des paramètres de maille de [Zn-Cr-Cl] en symétrie rhomboédrique

3R.

$a = 3,115 \text{ \AA}$ et $c = 23,22 \text{ \AA}$

$R = 0,00054$

<i>hkl</i>	<i>distance observée (Å)</i>	<i>distance calculée (Å)</i>
003	7,75	7,742
006	3,88	3,871
101	2,68	2,680
012	2,63	2,628
104	2,45	2,446
015	2,33	2,333
107	2,09	2,093
018	1,98	1,976
0012	1,937	1,935
1010	1,760	1,760
0111	1,663	1,662
110	1,557	1,557
113	1,527	1,527
1013	1,488	1,489
116	1,444	1,445

Spectroscopie infra rouge

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier PERKIN ELMER 16PC. Les échantillons sont conditionnés sous la forme de pastilles de 13 mm de diamètre, constituées de 1,8mg de produit dilué dans 200mg de KBr. Les résultats sont représentés en absorbance pour des nombres d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . La résolution est de 2 cm^{-1} et le nombre de scans de 20.

Le spectre infra rouge présenté sur la figure 13 est typique de ce qui est généralement observé pour les phases HDL. La bande large et intense vers 3430 cm^{-1} , correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles $\nu(\text{OH})$, et la bande d'absorption à 1620 cm^{-1} à la vibration des molécules d'eau $\delta(\text{H}_2\text{O})$; son intensité est liée au taux d'hydratation du composé.

Le dédoublement de la bande $\nu(\text{OH})$ des hydroxyles en deux composantes de même intensité (3400 et 3490 cm^{-1}) a été observé dans une étude antérieure¹¹. Ce dédoublement est attribué à l'établissement de liaisons hydrogène entre, d'une part les anions chlorure et les molécules d'eau interlamellaires, et d'autre part chacun des hydroxyles constituant l'environnement immédiat de ces mêmes espèces interlamellaires.

Aux bas nombre d'onde ($<800\text{ cm}^{-1}$) se manifestent les vibrations propres au feuillet ou vibrations de réseau, nous distinguons les vibrations de valence $\nu_{\text{M-O}}$ entre le métal et les atomes d'oxygène, de mode A_{2u} à 696 cm^{-1} et E_u à 570 et 506 cm^{-1} , ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène $\delta_{\text{O-M-O}}$ (400 cm^{-1}). Ces bandes sont une signature du feuillet, et la position de ces différents modes sur l'échelle de fréquences dépend de la nature des cations et de leurs proportions respectives.

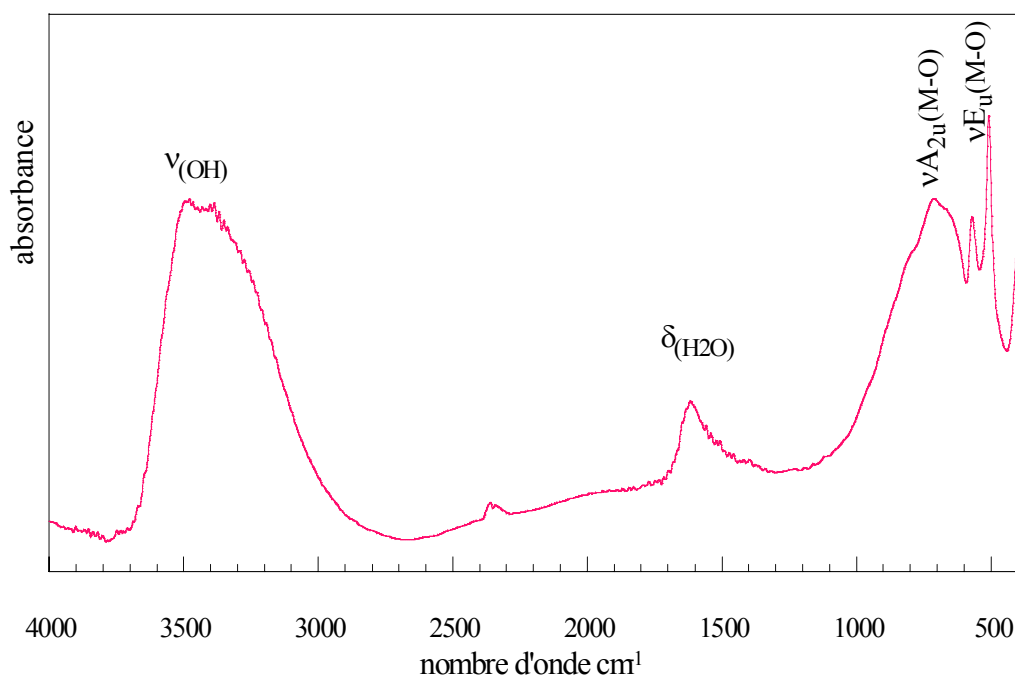


Figure 13: Spectre infra rouge de [Zn-Cr-Cl].

II-2-3- Préparation et caractérisation de la phase [Zn-Al-Cl]

Préparation

La phase [Zn-Al-Cl] est également préparée par coprécipitation à pH constant selon un mode opératoire analogue à celui utilisé pour [Zn-Cr-Cl].

Les travaux d'autres auteurs^{11,12} ont montré que contrairement à [Zn-Cr-Cl], il est possible de préparer [Zn-Al-Cl] avec des taux différents de métal trivalent. Dans notre cas, nous avons choisi le même taux de trivalent $x=1/3$ afin de faciliter la comparaison ultérieure entre les différentes phases synthétisées.

Les conditions de préparation de [Zn-Al-Cl] sont données dans le tableau 4.

Réactifs <ul style="list-style-type: none"> - Solution de sels métalliques - solution alcaline - contenu initial du réacteur 	<ul style="list-style-type: none"> - 150 ml de solution: $2 \cdot 10^{-2} M$ en $ZnCl_2$ et $10^{-2} M$ en $AlCl_3$. - Soude 1 M. - 100 ml d'eau décarbonaté.
Déroulement de la réaction <ul style="list-style-type: none"> - vitesse d'addition des sels métalliques - point de consigne du pH - T°C - Condition de mûrissement 	<ul style="list-style-type: none"> - 3ml/min. - pH=9 - température ambiante - 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
Traitement post-synthèse <ul style="list-style-type: none"> - lavage - séchage 	<ul style="list-style-type: none"> - Centrifugation et remise en suspension dans 400ml d'eau décarbonatée 3 fois. - A température ambiante.

Tableau 4 : conditions expérimental pour la synthèse de [Zn-Al-Cl].

Diffraction des rayons X

Le diffractogramme X de [Zn-Al-Cl] présenté en figure 14 met en évidence une cristallinité, meilleure que celle de [Zn-Cr-Cl]. Toutes les raies de diffraction observées respectent les conditions imposées par le groupe d'espace R-3m.

Les résultats de l'ajustement des paramètres de maille sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5: ajustement des paramètres de maille de [Zn-Al-Cl].

$$a = 3,07(3)\text{\AA} \quad c = 23,20(6)\text{\AA} \quad R = 0,00019$$

hkl	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)
003	7,748	7,735
006	3,870	3,867
101	2,644	2,644
012	2,593	2,594
104	2,418	2,419
015	2,308	2,308
107	2,075	2,075
018	1,960	1,961
1010	1,749	1,749
0111	1,653	1,653
110	1,536	1,536
113	1,506	1,507
1013	1,482	1,482
116	1,428	1,428
0114	1,406	1,407

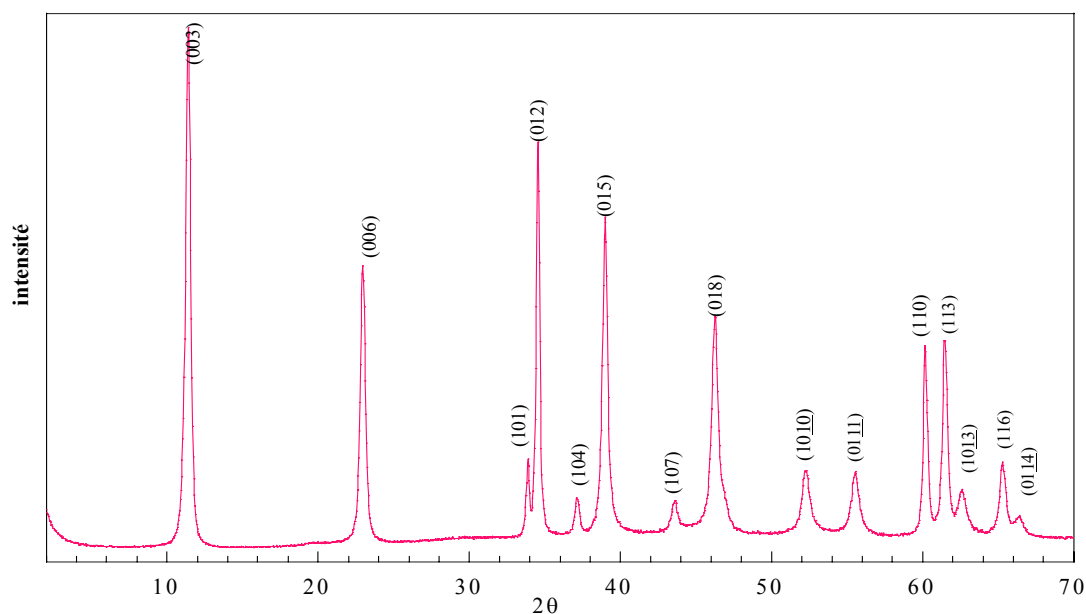


Figure 14: indexation du diffractogramme X de [Zn-Al-Cl].

Spectroscopie infra rouge

Le spectre infra rouge de [Zn-Al-Cl] présenté sur la figure 15 est globalement semblable à celui de [Zn-Cr-Cl] discuté précédemment. Il s'en distingue par une modification de la position des bandes de réseau qui marque la composition différente du feuillet ($\nu_{A_{2u}}$ à 620cm^{-1} , ν_{Eu} à 560cm^{-1} et δ_{O-M-O} à 425cm^{-1}). Par ailleurs la présence de la bande vers 1360cm^{-1} est caractéristique des ions carbonates. Malgré les précautions prises, cette phase est légèrement contaminée par des ions carbonates au cours de la synthèse et des traitements ultérieurs. Le pH basique de la synthèse favorise cette contamination contrairement à ce qui est observé pour les phases synthétisées à pH acide telles que [Zn-Cr-Cl].

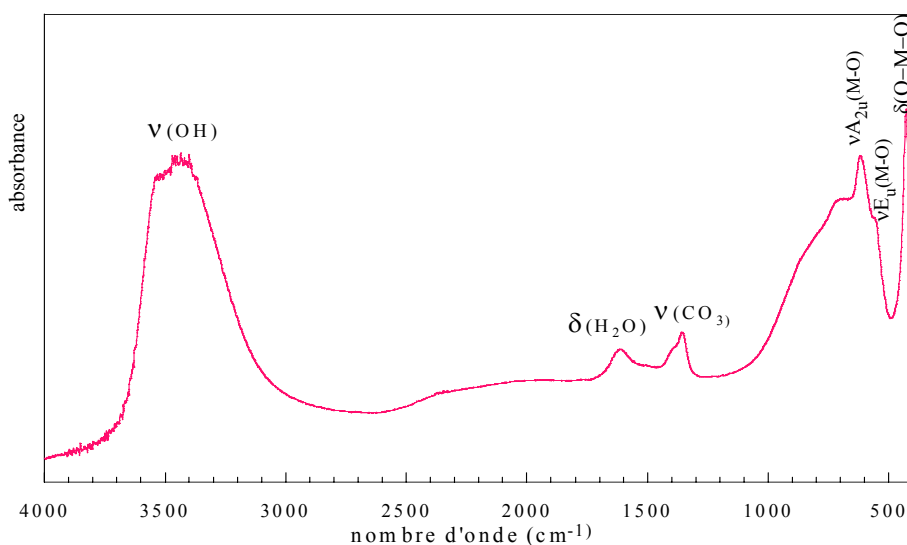


Figure 15: Spectre infra rouge de [Zn-Al-Cl].

II-2-4- Préparation et caractérisation de la phase [Cu-Cr-Cl]

Préparation

Cette phase peut être préparée par plusieurs méthodes ^{11, 13, 14}. Nous avons opté pour la coprécipitation comme pour les deux phases précédentes. El Malki ¹¹ a étudié l'influence des différents paramètres réactionnels sur le résultat final. Nous nous sommes inspirés de ces conditions optimales décrites dans le tableau 6.

Réactifs <ul style="list-style-type: none">- Solution de sels métalliques- solution alcaline- contenu initial du réacteur	<ul style="list-style-type: none">- 150 ml de solution: 0,25 M en CuCl₂ et 0,125M en CrCl₃.- Soude 1,5 M.- 100 ml d'eau décarbonaté.
Déroulement de la réaction <ul style="list-style-type: none">- vitesse d'addition des sels métalliques- point de consigne du pH- T°C- Condition de mûrissement	<ul style="list-style-type: none">- 3ml/min.- pH=5,5- température ambiante- 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
Traitement post-synthèse <ul style="list-style-type: none">- lavage- séchage	<ul style="list-style-type: none">- Centrifugation et remise en suspension dans 400ml d'eau décarbonatée 3 fois.- A température ambiante.

Tableau 6 : conditions expérimental pour la synthèse de [Zn-Al-Cl].

Diffraction des rayons X

Le diffractogramme (fig 16) présente des pics bien résolus mais montre un important fond continu par rapport aux autres HDL ne contenant pas du cuivre. Ce fond continu ne présente pas le profil caractéristique de la matière amorphe. Bien qu'un monochromateur arrière soit utilisé, un rayonnement de fluorescence résiduel dû à l'utilisation d'une anticathode en cuivre comme source de rayon X en est la source la plus probable.

Comme précédemment, toutes les raies du diffractogramme sont indexées en symétrie rhomboédrique. Les paramètres de maille résultant de l'affinement, sur la totalité des raies de diffraction sont donnés dans le tableau 7.

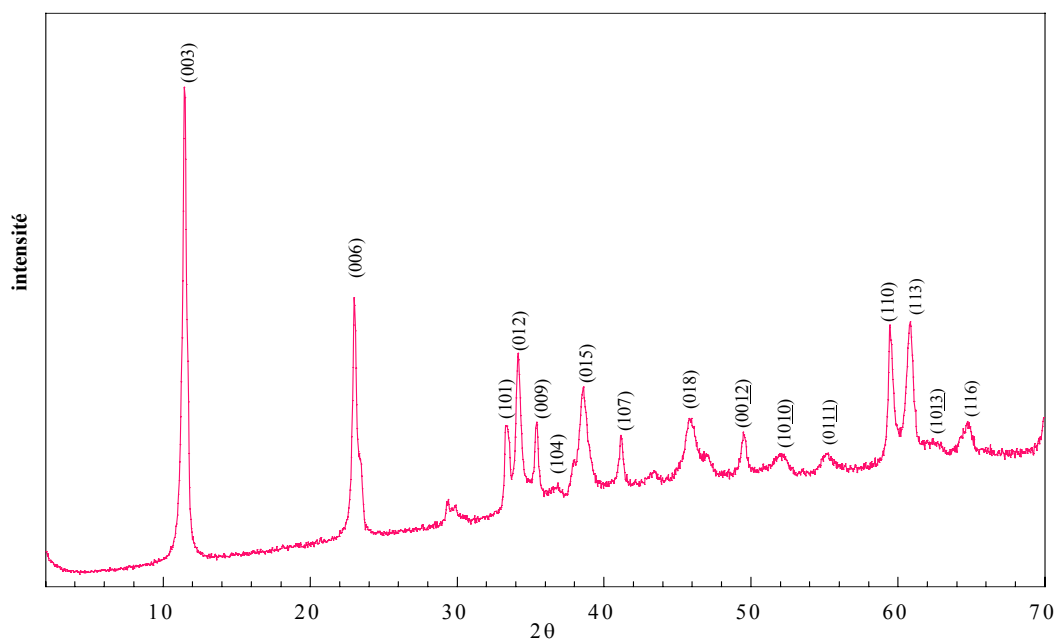


Figure 16: indexation du diffractogramme X de [Cu-Cr-Cl].

Tableau 7: ajustement des paramètres de maille de [Cu-Cr-Cl].

$$a = 3,104 \text{ \AA}$$

$$c = 23,10 \text{ \AA}$$

$$R = 0,00024$$

Hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
003	7,694	7,700
006	3,850	3,850
101	2,675	2,670
012	2,620	2,618
009	2,539	2,566
104	2,438	2,437
015	2,324	2,323
107	2,084	2,084
018	1,969	1,967
0012	1,927	1,925
1010	1,751	1,752
0111	1,659	1,655
110	1,551	1,552
113	1,521	1,521
1013	1,481	1,482
116	1,439	1,439

Spectroscopie infra rouge

Le spectre infra rouge de [Cu-Cr-Cl] présenté sur la figure 17, est semblable à celui des phases [Zn-Cr-Cl] et [Zn-Al-Cl] précédentes. On note l'absence de contamination par les carbonates.

Les vibrations du réseau se situent dans la région des basses fréquences ($< 800 \text{ cm}^{-1}$):

- vibration de valence M-O à 809 cm^{-1} , 553 cm^{-1} et 519 cm^{-1} .

- vibration de déformation O-M-O à 451 cm^{-1} .

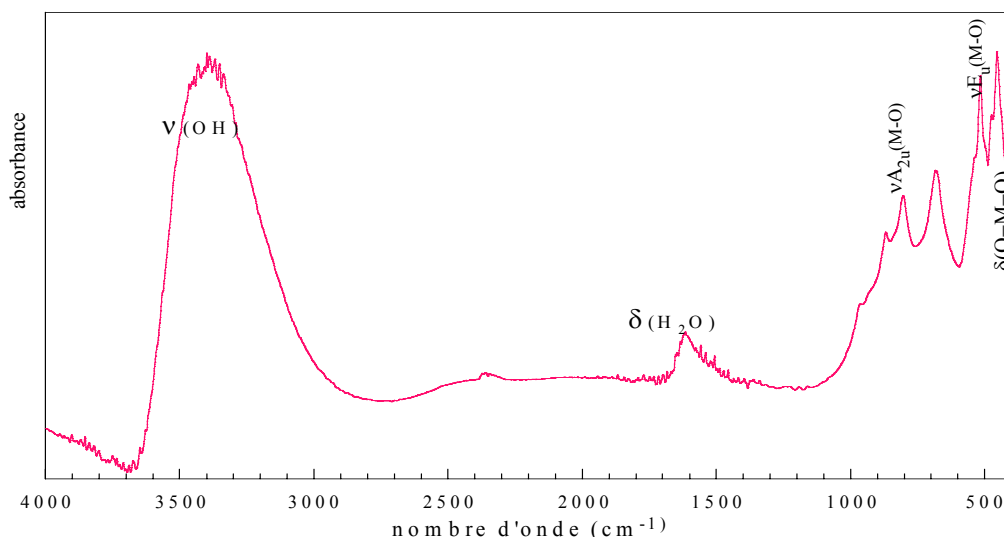


Figure 17: Spectre infra rouge de [Cu-Cr-Cl].

II-2-5- Conclusion

La méthode de coprécipitation nous a permis de préparer des phases pures pour les trois couples des métaux divalent-trivalent, avec $M^{II}/M^{III}=2$.

Dans une même série de raies de diffraction, aux faibles valeurs de l les raies sont fines puis s'élargissent lorsque l augmente. Un faible caractère turbostratique se manifeste notamment sur les séries des raies $(10l)$, $(01l)$, et ce d'autant plus que l est grand.

Sur le tableau 8 nous donnons les paramètres de maille des différentes phases synthétisées.

Ces résultats montrent une différence de la valeur du paramètre a , caractéristique de la périodicité dans le feuillet, entre les trois phases. Cette différence est due à la nature des cations métalliques constituant le feuillet et leur configuration électronique qui influence les interactions qui existent dans le feuillet et entre le feuillet et les espèces anioniques.

composé	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
[Zn-Cr-Cl]	3,115	23,228
[Zn-Al-Cl]	3,073	23,206
[Cu-Cr-Cl]	3,104	23,101

Tableau 8: Les paramètres de maille des phases [Zn-Cr-Cl], [Zn-Al-Cl] et [Cu-Cr-Cl].

Il faut également remarquer que le paramètre c , qui dépend en priorité de la nature de l'anion interfoliaire montre quelques variations entre ces phases bien qu'à anion identique. Ceci est dû à la nature des éléments métalliques.

La spectroscopie IR, montre un faible déplacement de la bande $\nu(\text{OH})$ entre les trois phases (3400 , 3490cm^{-1} pour $[\text{Zn-Cr-Cl}]$, 3457cm^{-1} pour $[\text{Zn-Al-Cl}]$ et 3394cm^{-1} pour $[\text{Cu-Cr-Cl}]$), que nous attribuons à la force de liaison hydrogène entre l'hydroxyde et l'anion interfoliaire qui change suivant la composition des feuillets.

II-3- Les phases $[\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{SO}_4]$.préparées par échange

Nous décrivons ici la préparation par échange anionique de phases HDL intercalées par des anions sulfates. Dans une étude antérieure Khaldi ¹⁰ a mis en évidence la possibilité de préparer des phases $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ et $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ par échange anionique. Pour $[\text{Zn-Cr}]$ cet auteur a obtenu deux phases, respectivement caractérisées par des distances interlamellaires voisines de 11\AA et $8,9\text{\AA}$; par contre pour le système $[\text{Zn-Al}]$ seule une phase de distance voisine de $8,7\text{\AA}$ est obtenue.

Cette capacité étendue d'échange anionique est l'une des caractéristiques principales des hydroxydes doubles lamellaires; elle est liée à la mobilité des entités présentes dans le domaine interfoliaire. Le but de notre travail est non pas de dégager les facteurs qui interviennent dans les propriétés d'échange, mais uniquement d'analyser les modifications résultant d'une telle substitution. L'échange anionique qui se manifeste généralement par des modifications de la distance interfoliaire conduit parfois à la détérioration de la cristallinité des produits qui se manifeste de façon évidente sur les diffractogrammes X.

II-3-1- Préparation et caractérisation de $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$

Les essais d'échange sont effectués sur le précurseur $[\text{Zn-Cr-Cl}]$ par mise en suspension dans une solution de sulfate de sodium, où les ions sulfates sont en large excès (30 fois) par rapport aux ions chlorures présent dans $[\text{Zn-Cr-Cl}]$. Le produit en cours d'échange est maintenu en suspension dans la solution par agitation à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère d'azote pour éviter la contamination par des ions carbonates. Le solide obtenu est séparé par centrifugation, et séché à température ambiante, puis caractérisé par diffraction X et spectroscopie infra rouge.

Les diffractogrammes X de la figure 19 montrent des variations de position de raies de diffraction (principalement $(00l)$), qui mettent en évidence la dépendance de la distance interfoliaire avec la taille de l'anion intercalé. La distance d passe en effet de $7,74$ à 11\AA . Le

paramètre **a** ne subit pas de modification notable, ce qui signifie que la charpente hydroxylée n'est pas affectée par la réaction d'échange.

Après une première opération d'échange, le produit séparé de la solution par centrifugation sans subir de lavage est médiocrement organisé et laisse apparaître deux phases: la première, majoritaire, de distance interfoliaire de 11 Å et la deuxième, minoritaire est de distance 8,9 Å. Un deuxième échange anionique par renouvellement de la solution de sulfate de sodium entraîne la disparition de la phase 8,9 Å, et améliore la cristallisation de la phase de distance 11 Å, qui présente des raies de surstructure dont on parlera plus loin dans ce mémoire.

Cette phase contient du sulfate de sodium dans l'espace interlamellaire qui est facilement éliminé par lavage. Le lavage poussé de la phase "11 Å" entraîne de ce fait une diminution de la distance interfoliaire vers 8,9 Å (fig 18).

La présence des anions sulfates dans la phase HDL a été confirmée par spectroscopie IR. Les spectres du précurseur de départ, de la phase sulfate de distance 11 Å et de la phase lavée sont regroupés sur la figure 20. On constate que les bandes de réseau HDL sont bien conservées, ce qui signifie que les feuillets hydroxylés ne sont pas modifiés par la réaction d'échange. Les nouvelles bandes qui apparaissent à 1192, 1108 et 620 cm^{-1} et une petite bande de faible intensité à 990 cm^{-1} sont caractéristiques de la présence de l'anion SO_4^{2-} avec, en particulier le dédoublement de la bande $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$. Après lavage la bande de vibration ν_3 et son épaulement à 1150 cm^{-1} sont conservées par contre le dédoublement à 1108 cm^{-1} disparaît. Ces vibrations sont comparables à celles observées dans le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{H}_2\text{O}$, Nakamoto¹⁵.

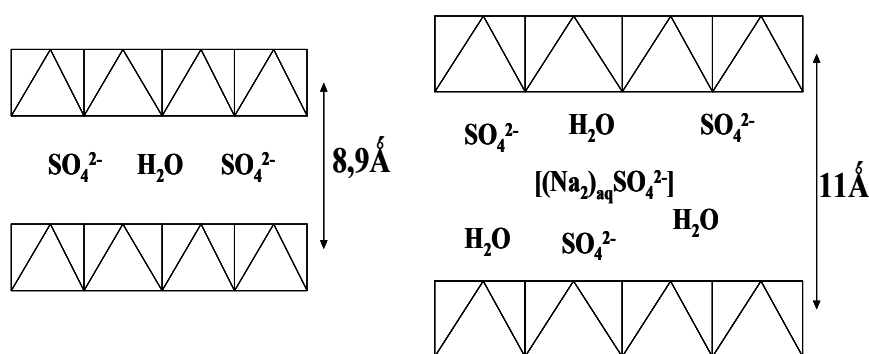


Figure 18: représentation schématique des phases sulfate caractérisées par les distances 11 Å et 8,9 Å.

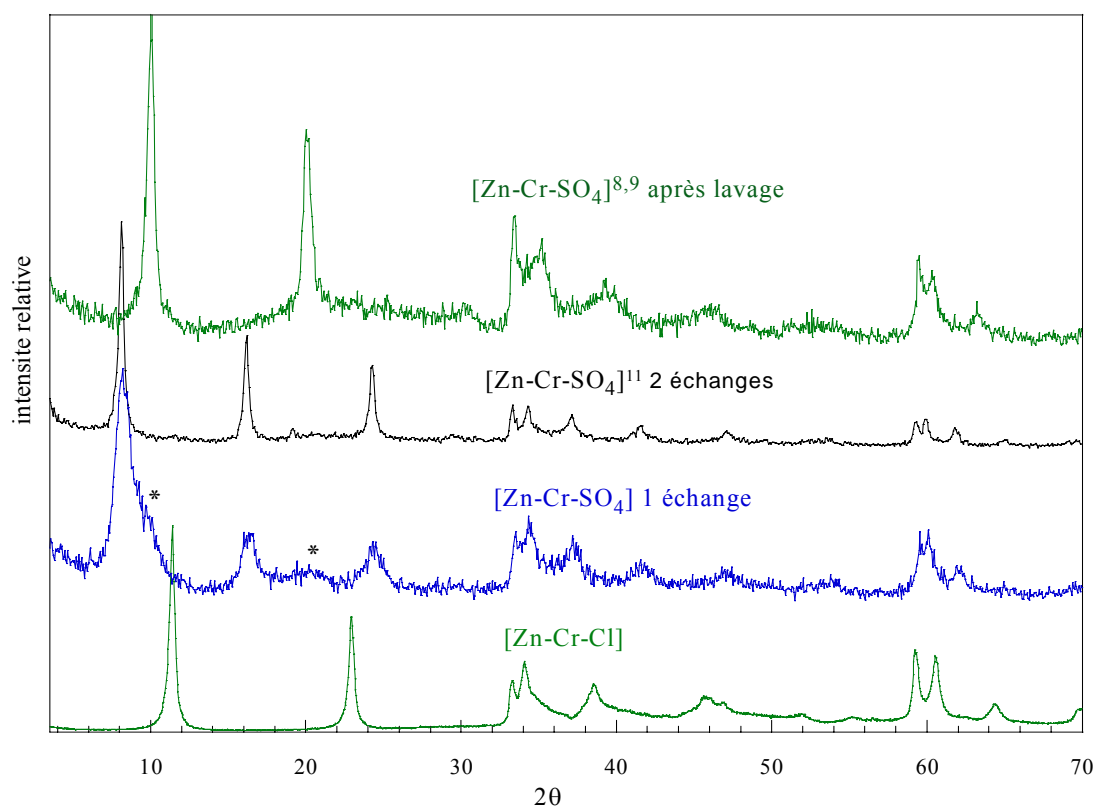


Figure 19 : diffractogrammes X de $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ obtenus par échange à partir du précurseur $[\text{Zn-Cr-Cl}]$.

*: phase "8,9Å".

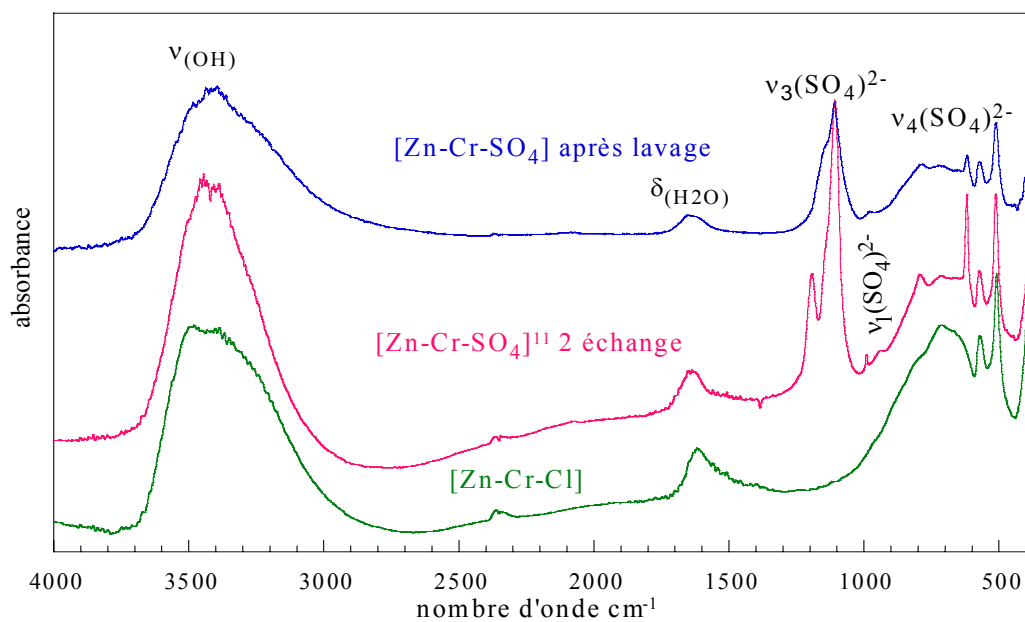


Figure 20: Spectres infra rouge de $[\text{Zn-Cr-Cl}]$ et $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$.

II-3-2- Préparation et caractérisation de [Zn-Al-SO₄]

Dans le cas de la phase [Zn-Al], seule la phase de distance "8,8 Å", est obtenu. Sachant que pour [Zn-Cr], cette phase est obtenue par lavage de la phase "11 Å", nous avons tenté d'obtenir la phase 11 Å correspondante en augmentant la concentration et en renouvelant la solution de Na₂SO₄, mais toutes ces tentatives ont échoué. L'échantillon obtenu est un produit biphasé (7,6 et 10,5 Å) avec une cristallinité médiocre (figure 21).

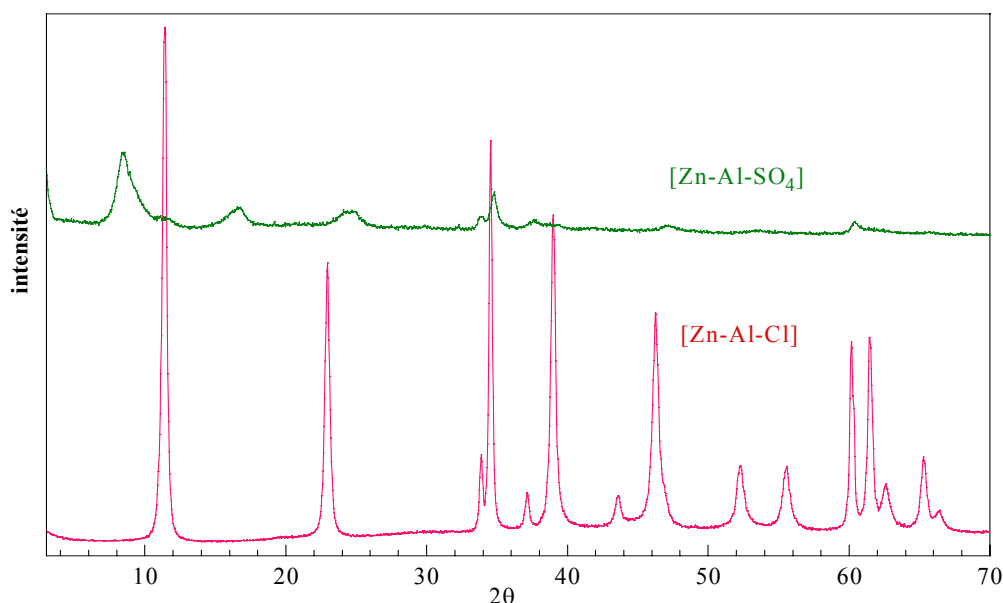


Figure 21 : diffractogramme X de [Zn-Al-SO₄] obtenu par échange à partir du précurseur [Zn-Al-Cl].

L'étude par spectroscopie IR (figure 22) confirme la présence des anions sulfate qui se manifeste par les mêmes bandes que [Zn-Cr-SO₄].

- $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ à 1190 et 1110 cm^{-1} ; $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ à 990 cm^{-1} et $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ à 623 cm^{-1} .

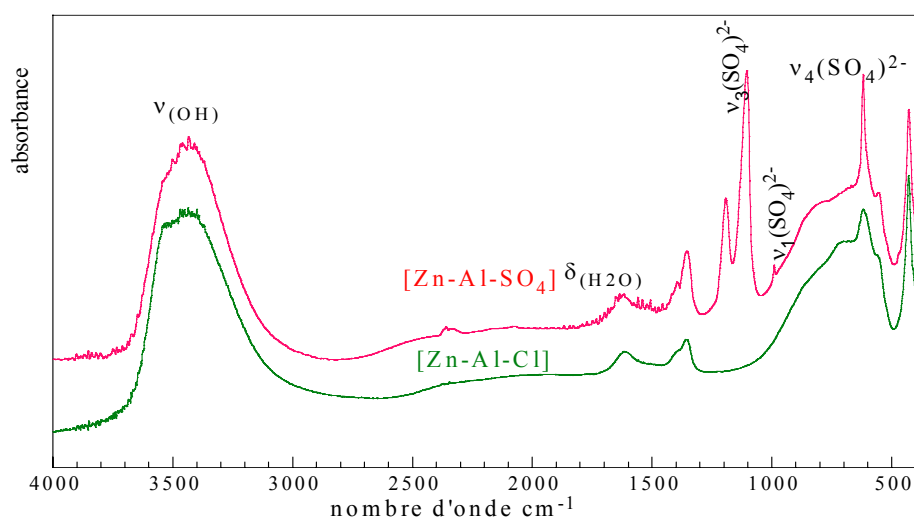


Figure 22: spectres infra rouge de [Zn-Al-Cl] et [Zn-Al-SO₄] obtenus par échange anionique.

II-3-3- Préparation et caractérisation de [Cu-Cr-SO₄]

La réaction d'échange sur [Cu-Cr-Cl] permet d'obtenir la phase de 11 Å, après renouvellement de la solution de Na₂SO₄. La figure 23 montre que cette phase conserve son caractère lamellaire par le maintien des raies de diffraction (00l). Par contre les autres raies sont beaucoup plus faibles en comparaison avec celles du précurseur.

L'échange semble apporter un désordre structural important. De façon surprenante le fond continu du diffractogramme redevient ici parfaitement classique par rapport au précurseur [Cu-Cr-Cl] qui montre une anomalie très marquée.

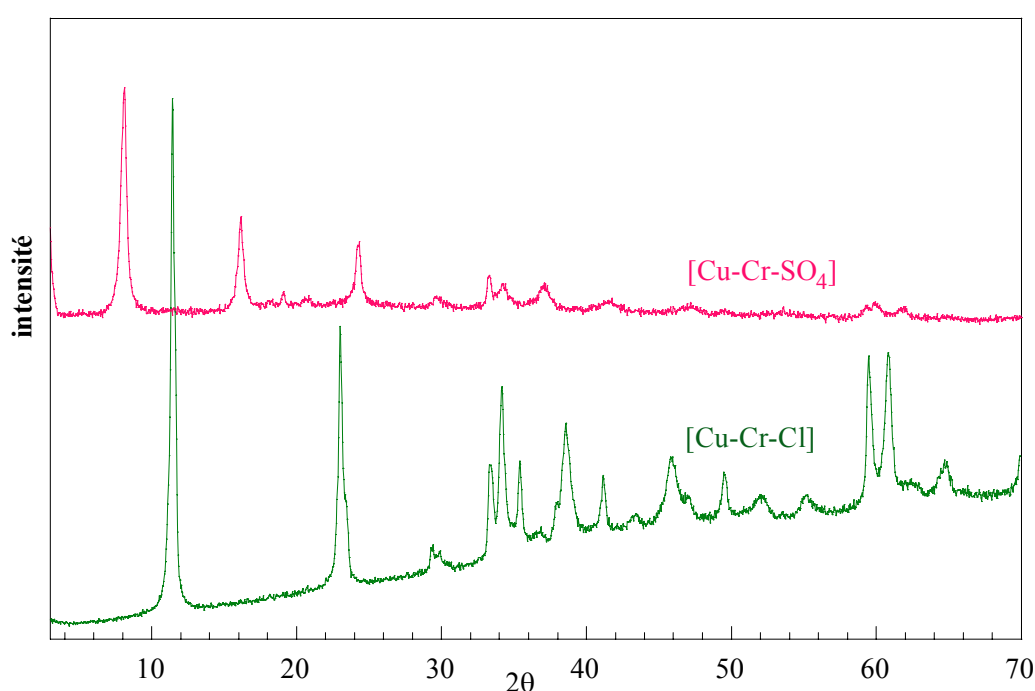


Figure 23: diffractogramme X de [Cu-Cr-SO₄] obtenu par échange à partir d'un HDL contenant du chlore.

Le spectre IR (figure 24) de la phase [Cu-Cr-SO₄] présente une allure similaire à celui de la phase [Cu-Cr-Cl] avec la présence des bandes caractéristiques des anions sulfates dont les attributions ont été discutées précédemment.

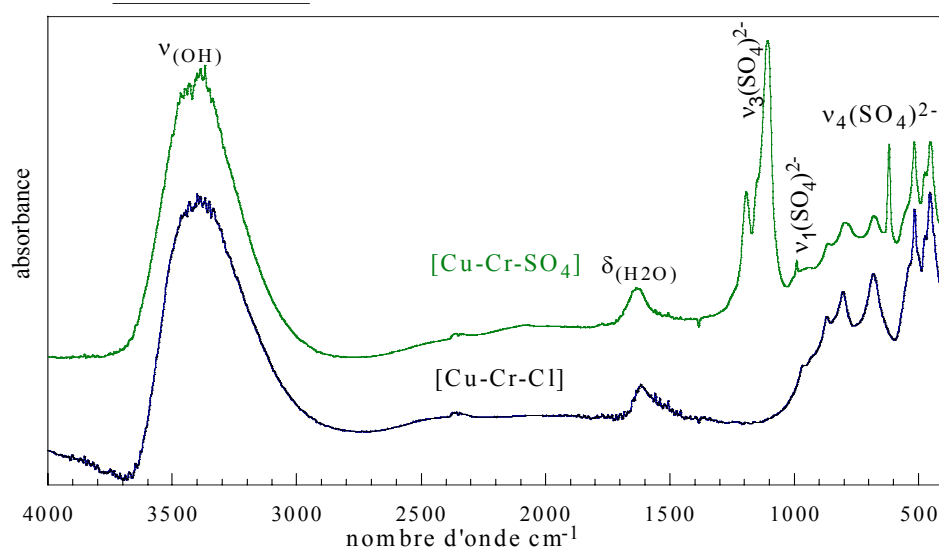


Figure 24: spectre infra rouge de $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$.

II-3-4- Conclusion

Nous avons mis en évidence, la possibilité de préparer des phases HDL contenant des anions sulfate dans le domaine interfoliaire, par échange anionique à partir des phases chlorure, mais les résultats ne sont pas transposables aux différents composés étudiés.

Pour les ions sulfate, un comportement différent selon qu'ils sont échangés avec le composé $[\text{Zn-Al-Cl}]$ ou les autres composés contenant du chrome comme cation métallique trivalent $[\text{Zn-Cr-Cl}]$ et $[\text{Cu-Cr-Cl}]$. Pour la phase $[\text{Zn-Al-Cl}]$, lors de l'insertion des ions sulfate entre les feuillets, une phase de distance 10,52 Å mal cristallisée a pu être observé avec la coexistence d'une phase chlorure minoritaire.

Le tableau 9, présente les paramètres de maille et les bandes de vibration des ions sulfates pour les phases obtenues après échange anionique.

	a(Å)	d(Å)	bandes de vibrations du SO_4^{2-}		
			$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$
$[\text{Zn-Cr-SO}_4]$	3,121	11,023	1192, 1150 et 1108 cm^{-1}	990 cm^{-1}	620 cm^{-1}
$[\text{Zn-Al-SO}_4]$	3,064	10,526	1190, 1143 et 1110 cm^{-1}	990 cm^{-1}	623 cm^{-1}
$[\text{Cu-Cr-SO}_4]$	3,119	11,021	1193, 1150 et 1108 cm^{-1}	990 cm^{-1}	621 cm^{-1}

Tableau 9

II-4- Synthèse directe des phases intercalant des anions sulfate

Dans cette partie, nous étudions l'intercalation directe d'anions sulfate dans les matrices [Zn-Cr], [Zn-Al] et [Cu-Cr]; c'est-à-dire que les anions prennent place entre les feuillets hydroxylés au fur et à mesure de la construction de ces derniers. Cette démarche diffère donc complètement de celle décrite précédemment où les anions sulfate étaient introduits par échange dans la matrice hydroxylée préexistante.

La première option qui se présente pour préparer des HDL $[M^{II}-M^{III}-SO_4]$ est de prendre comme réactifs des sulfates de sels métalliques. Les travaux précédents¹⁰ ont montré que les phases obtenues dans ces conditions sont très mal organisées. Ceci est probablement le résultat de la coordination des sulfates avec les cations métalliques. Il a également été montré que de bien meilleurs résultats étaient obtenus en introduisant des chlorures de sels métalliques dans un réacteur contenant une solution de sulfates de concentration initiale suffisante.

On pourrait craindre dans ces conditions que les HDL obtenus intercalent un mélange des anions présents en compétition. Des études antérieures montrent qu'il n'en est rien; lorsque les anions sont de géométrie et tailles différentes, la formation de phases mixtes n'est pas favorisée et il existe une valeur limite des proportions respectives des anions en solution soit

$y = \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + [Cl^-]}$ dans le cas présent. Au voisinage de cette limite il est possible d'obtenir

des mélanges de deux phases HDL $[M^{II}-M^{III}-Cl]$ et $[M^{II}-M^{III}-SO_4]$. Sur la matrice [Ni-Fe] Schöllhorn et al¹⁶, Mendiboure et al¹⁷ ont montré que la phase chlorure pourrait être présente pour $y=0,20$. Les travaux de Khaldi¹⁰ sur la matrice [Zn-Cr] ont montré que le précipité est exclusivement formé de $[Zn-Cr-SO_4]$ pour des valeurs de y supérieures ou égales à 0,29.

II-4-1- Préparation et caractérisation de $[Zn-Cr-SO_4]$

La méthode de synthèse que nous nous proposons d'utiliser maintenant conduit à l'enrichissement progressif du milieu réactionnel en chlorures au cours de la réaction alors que dans le même temps la concentration en sulfate du milieu réactionnel décroît. Il risque donc de se former une phase HDL parasite intercalant des chlorures si la proportion de sulfate en solution devient trop faible. Une marge de sécurité suffisante doit être prise afin d'obtenir des phases sulfates pures.

Par rapport aux synthèses précédentes de HDL chlorures, la différence est qu'en début de la réaction, le réacteur contient une solution de sulfate de sodium au lieu d'eau désionisée. Les conditions opératoires de la préparation sont regroupées dans le tableau 10. En fin de réaction le taux de sulfate en solution est $y=0,33$.

Réactifs <ul style="list-style-type: none"> - Solution de sels métalliques - solution alcaline - contenu initial du réacteur 	<ul style="list-style-type: none"> - 150 ml de solution: 0,25 M en $ZnCl_2$ et 0,125M en $CrCl_3$. - Soude 1,5 M. - 100 ml d'une solution de Na_2SO_4 de $2.10^{-1}M$.
Déroulement de la réaction <ul style="list-style-type: none"> - vitesse d'addition de sels métalliques - point de consigne du pH - T°C - Condition de mûrissement 	<ul style="list-style-type: none"> - 3ml/min. - pH=5 - température ambiante - 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
Traitement post-synthèse <ul style="list-style-type: none"> - lavage - séchage 	<ul style="list-style-type: none"> - filtration. - A température ambiante.

Tableau 10 : conditions expérimentales pour la synthèse de $[Zn-Cr-SO_4]$.

Le diffractogramme du produit obtenu est présenté dans la figure 25. A la concentration en sulfate de 2.10^{-1} la phase avec $d=11\text{\AA}$ est obtenue sélectivement, par contre à faible concentration en sulfate (2.10^{-2}) on obtient un mélange de deux phases respectivement avec $d=11\text{\AA}$ et $d=8,9\text{\AA}$. Ces résultats montrent que la phase de distance interfoliaire $d=11\text{\AA}$ est stabilisée par la présence d'une solution de sulfate relativement concentrée.

La phase 11\AA contient du sodium dans le domaine interlamellaire, et présente des raies de surstructure qui seront discutées par la suite et une qualité de cristallisation permettant une détermination précise des paramètres de maille.

Avec une maille hexagonale de paramètre $a_0=3,1\text{\AA}$ et $c_0=11\text{\AA}$ (empilement 1H) de nombreuses raies peuvent être indexées, par contre des raies supplémentaires, à $18,9$ et $20,5$ en 2θ demeurent inexpliquées. La possibilité d'une surstructure selon le plan (a, b) avec $a=a_0.\sqrt{3}$ ne permet pas l'indexation d'une raie vers 29° en 2θ ¹⁵. Nous avons envisagé alors une surstructure qui rattache le composé au minéral shigaite¹⁸ (décrite plus loin) qui appartient lui aussi à la famille des HDL avec $a=3.a_0$ et $c=3.d$. On obtient une indexation de toutes les raies de diffraction (tableau 11).

En suspension, cette phase "11Å" est stable en présence d'une solution de sulfate de sodium de concentration suffisante. En dessous de cette concentration critique, par perte de sulfate de sodium, elle se transforme en phase "8,9Å" qui ne contient pas de sodium.

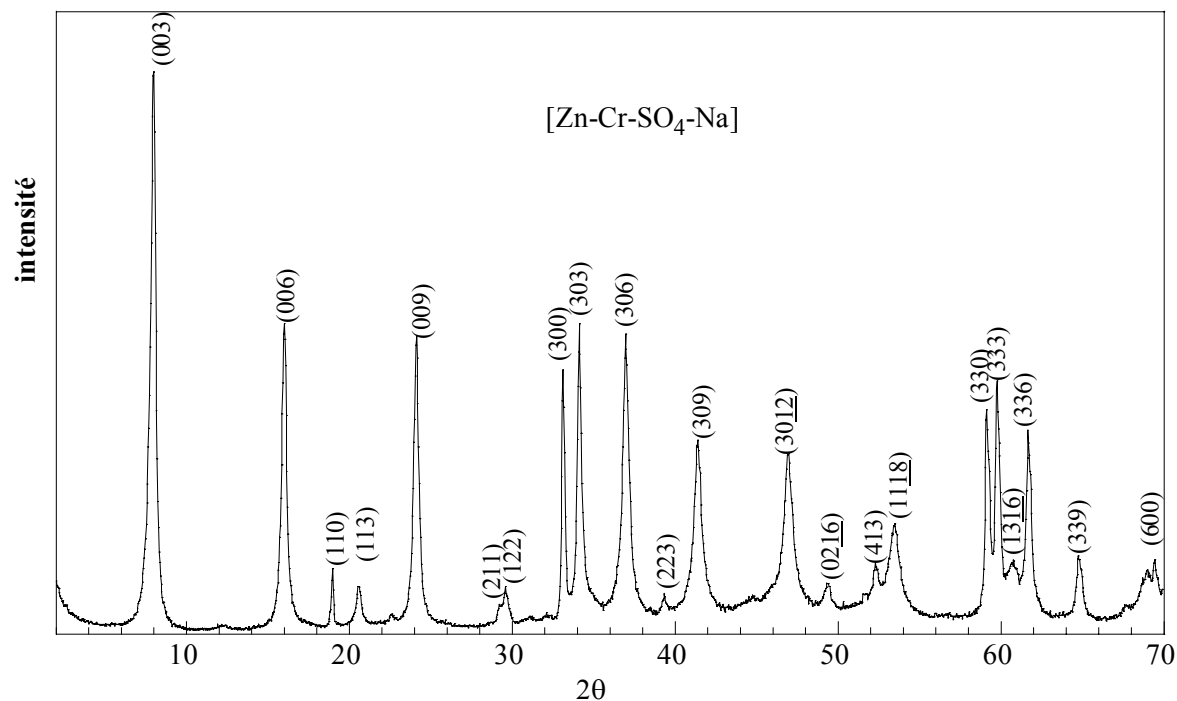


Figure 25 : Indexation de la phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ dans une symétrie rhomboédrique.

Tableau 11: Ajustement des paramètres de maille de la phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]^{11}$ en symétrie rhomboédrique.

$a=3.a_0=9,3638 \text{ \AA}$ et $c=3.c_0=33,068 \text{ \AA}$ $R=0,00048$

$h k l$	Distance observée (Å)	Distance calculée (Å)
003	11.065	11.022
006	5.515	5.511
110	4.6734	4.6819
113	4.3137	4.3092
009	3.6733	3.6741
211	3.0472	3.0519
122	3.0150	3.0136
300	2.7056	2.7031
303	2.6256	2.6253
1013	2.4277	2.4270
309	2.1775	2.1773
3012	1.9306	1.9296
0216	1.8411	1.8413
410	1.7678	1.7696
413	1.7477	1.7472
1118	1.7101	1.7101
330	1.5610	1.5606
333	1.5458	1.5432

1316	1.5219	1.5218
3213	1.5014	1.5016
339	1.4358	1.4364
3021	1.3605	1.3606
600	1.3516	1.3515

La spectroscopie infrarouge montre que le produit est exempt de carbonate qui s'exprime par l'absence de la bande de vibration caractéristique à 1400cm^{-1} . Les vibrations de réseau restent identiques à celles observées pour $[\text{Zn-Cr-Cl}]$. La présence de l'anion sulfate se manifeste par les bandes ν_4 , ν_1 et ν_3 , relevées précédemment sur la phase obtenue par échange anionique.

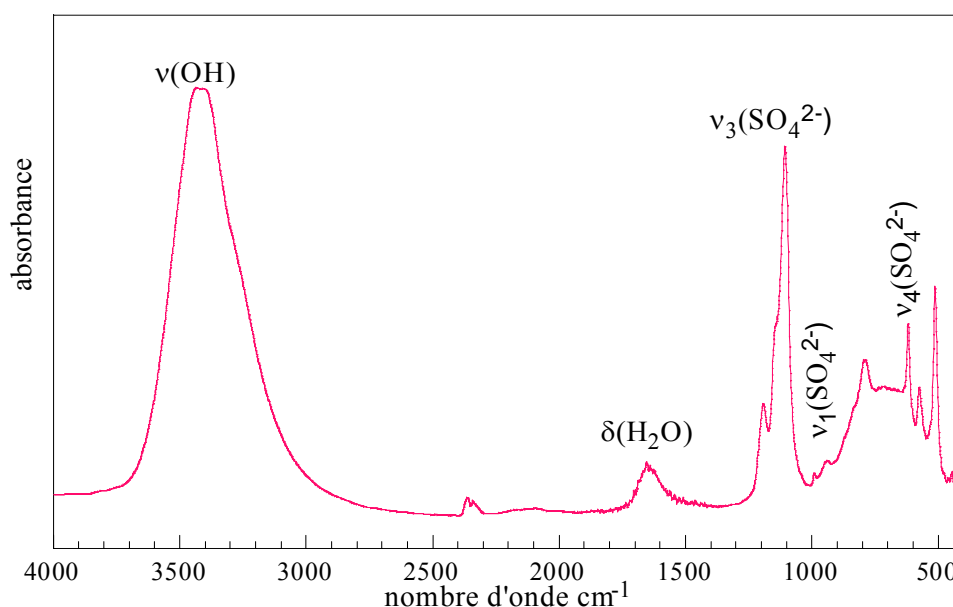


Figure 26 : spectre infra rouge de $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$.

Description de la structure de shigaïte

La structure rhomboédrique de la shigaïte a été déterminée sur monocristal par Cooper et al.¹⁸. Sa composition est $[\text{AlMn}_2(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6$. Avec la maille: $a=9,512(1)$, $c=33,074(5)\text{\AA}$, $V=2591,0(8)\text{\AA}^3$, $Z=3$ et le groupe d'espace R-3. Les feuillets sont composés d'octaèdres, $[\text{AlMn}_2(\text{OH})_6]^{1+}$, qui partagent des arêtes. Ces feuillets sont intercalés par des espèces anioniques de composition chimique $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6(\text{SO}_4)_2$.

La shigaïte possède la même structure que la nikischerite $[\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ et la motukoréaïte, dont la formule idéale est: $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{12}$.¹⁹

Les octaèdres d'aluminium et de manganèse partagent des arêtes pour former un feuillet de la forme $[\text{AlMn}_2(\text{OH})_6]^{1+}$ (fig 27). Les octaèdres d'aluminium ne partagent pas

d'arêtes, et tous les anions de l'unité structurale sont coordonnés par un aluminium et deux cations de manganèse. Les octaèdres de manganèse forment un feuillet dioctahédrique semblable à celui dans la gibbsite, et les atomes d'aluminium dans la shigaïte occupent les octaèdres restant dans le feuillet.

Dans l'espace interfoliaire, le sodium est coordonné par six (H_2O) dans un arrangement octaédrique autour du cation central, et quatre groupements $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ se trouvent aux coins de la maille à $z=0$. Les groupements (SO_4) sont situés sur l'axe 3 à $(2/3, 1/3, z_0)$ et $(1/3, 2/3, z_0)$. L'atome d'oxygène du groupement (H_2O) coordonnant Na, a une liaison hydrogène avec O(2) de l'anion (SO_4) et aucune liaison hydrogène sur O(1) (annexe).

Les groupements (H_2O), sont à proximité de deux groupement (SO_4) opposés et un groupement $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$, et sont liés seulement par des liaisons hydrogènes. Les espèces interstitielles forment ainsi un feuillet de composition $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6(\text{SO}_4)_2$ lié au réseau par des liaisons hydrogènes. Notons que l'espèce interstitielle a le caractère anionique global, $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6(\text{SO}_4)_2^{3-}$.

Les groupements (OH) du feuillet sont liés par des liaisons hydrogènes avec les groupements H_2O et à un atome d'oxygène du groupement (SO_4). Notons que tous les angles O-H-O sont près de la valeur moyenne de $\sim 165^\circ$ observée pour les solides inorganiques.

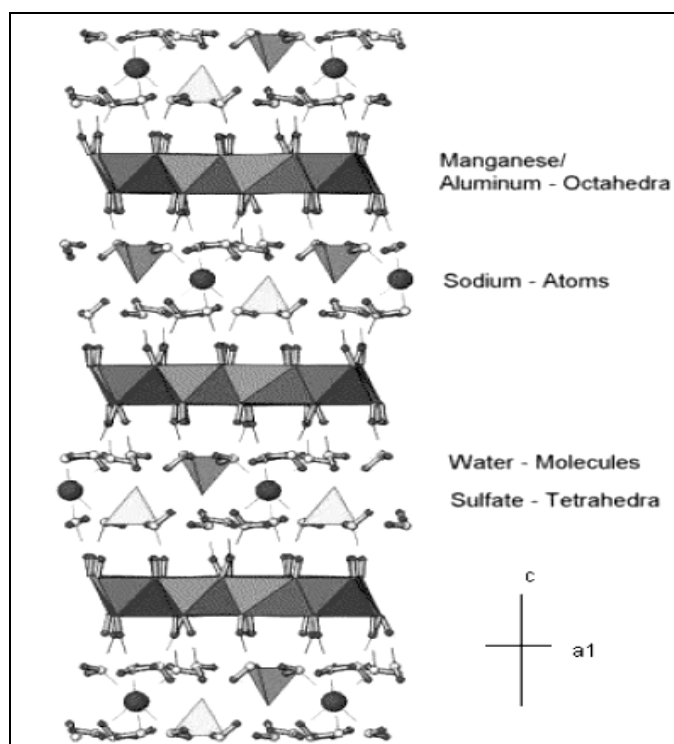


Figure 27: structure de la Shigaïte (d'après Cooper et al 1996)¹⁸.

Effet du lavage

Nous avons vu précédemment que la nature des phases HDL obtenues dépendait de la méthode de lavage des précipités. Dans un premier temps, nous avons tenté de laver le précipité sur creuset filtrant, on obtient un mélange de phase à 11 Å et à 8,9 Å.

La phase 8,9 Å est obtenue après un deuxième lavage, mais cette phase est mal cristallisée avec un changement de couleur du rose clair au rose foncé, ceci signifie que le précipité forme une suspension colloïdale donnant au séchage des agglomérats de xérogel monolithiques. Lorsque le précipité est rose pâle, les cristallites ou agglomérats de cristallites restent individualisés.

Nous avons donc repris un processus de lavage du précipité par la méthode de mise en suspension et centrifugation. Les produits lavés et le produit de départ ont été séchés à l'air puis étudiés par DRX. La figure 28 montre les résultats obtenus pour une sélection de ces échantillons. Le solide obtenu après simple filtration est constitué de la phase 11 Å pure. Après un cycle de lavage et centrifugation l'échantillon est majoritairement constitué de la phase à 11 Å. A deux cycles, cette phase est presque totalement remplacée par la phase 8,9 Å; au troisième lavage seule la phase 8,9 Å est présente.

A noter que le processus de lavage et centrifugation, à partir de poudre sèche conduit à l'obtention d'un produit mal cristallisé, et les meilleurs résultats ont été obtenus à partir du lavage d'un échantillon encore humide obtenu après synthèse.

Par analogie avec [Zn-Cr-Cl], on peut proposer une distance des feuillets $d=8,9\text{Å}$ pour la phases [Zn-Cr-SO₄] à partir des raies (001). Pour l'indexation des raies (*hkl*) le mode R ne convient pas. Le diffractogramme a pu être indexé dans une symétrie hexagonale.

Les études structurales menées par Ennadi²⁰ sur cette phase, ont montrés que les groupes d'espace de 1H (AB-AB) ne donnent pas de symétrie pour l'octaèdre M(OH)₆, et seul le groupe d'espace P6₃/mmc pour l'empilement 2H est susceptible de générer de tels environnements dans la maille. Ici nous avons retenu l'empilement 1H des feuillets qui est compatible avec les raies de diffraction observées. Les paramètres de maille ainsi que les distances interréticulaires observées et calculées sont reportées dans le tableau 12.

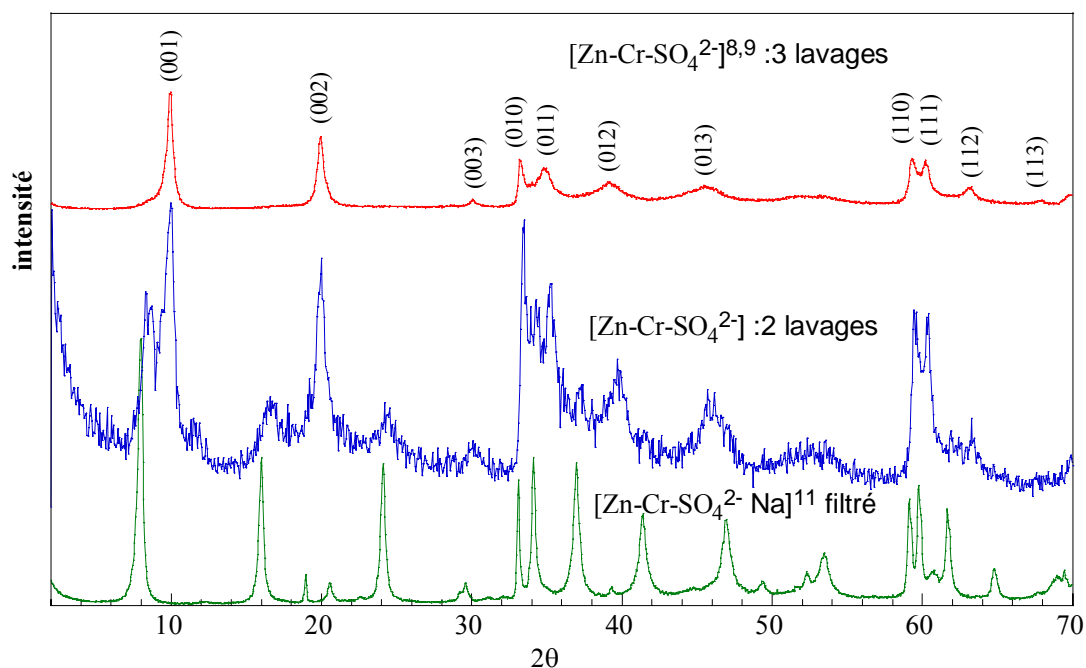


Figure 28 : Evolution des diffractogrammes X de la phase $[Zn-Cr-SO_4]$ en fonction du lavage.

Tableau 12: ajustement des paramètres de maille de la phase $[Zn-Cr-SO_4]^{8,9}$ en symétrie hexagonale, empilement 1H.

$a=3,1107\text{\AA}$ $c=8,8759\text{\AA}$ $R=0,00087$

$h\ k\ l$	$d_{obs}\ (\text{\AA})$	$d_{cal}\ (\text{\AA})$
001	8,889	8,875
002	4,4418	4,4379
003	2,9642	2,9586
010	2,6867	2,6939
011	2,5758	2,5778
012	2,2987	2,3029
013	1,9915	1,9919
014	1,7125	1,7127
110	1,5553	1,5553
111	1,5553	1,5320
112	1,4681	1,4678
113	1,3767	1,3767

La figure 29 montre les spectres IR de la phase 11 Å après filtration et de la phase à 8,9 Å après lavage. Les bandes de vibration de réseau ne sont pas affectées, ce qui signifie que les feuillets ne sont donc pas modifiés par lavage.

Pour la phase 8,9 Å, les bandes de vibration du sulfate sont modifiées : la composante ν_3 intense à 1108 cm^{-1} et son épaulement à 1150 cm^{-1} sont conservés, mais la bande à 1192 cm^{-1} a disparu. La faible bande ν_1 à 990 cm^{-1} devient très faible mais reste observable. L'ion sulfate de la phase 8,9 Å est donc isolé des perturbations apportées par la présence du sodium,

il tend à retrouver une symétrie tétraédrique T_d . L'abaissement de symétrie de SO_4^{2-} dans la phase 11 Å, caractérisé par l'éclatement du mode ν_3 est lié à la présence de l'alcalin entre les feuillets.

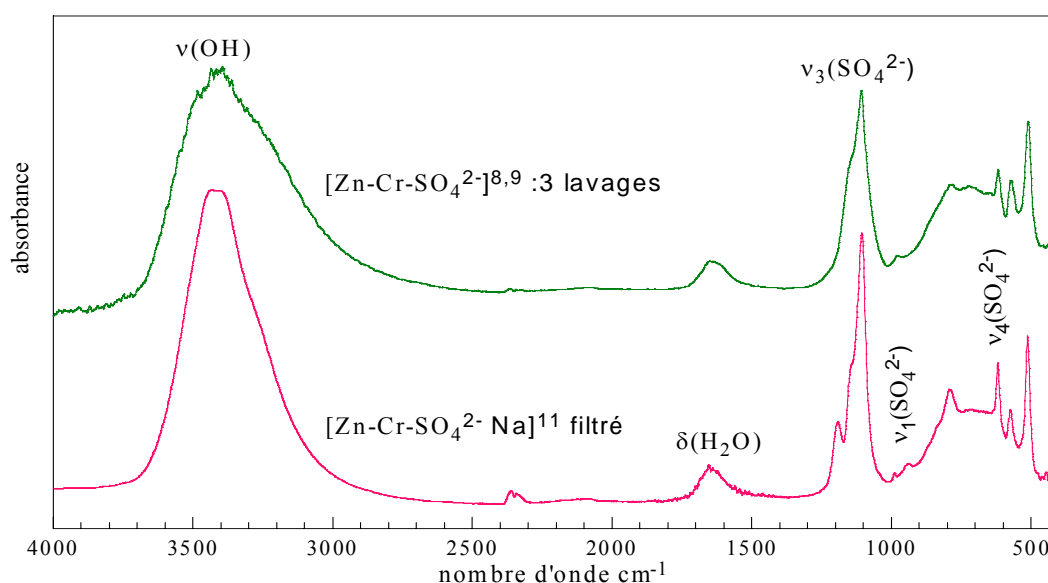


Figure 29: spectres infra rouges de la phase $[Zn-Cr-SO_4]$ filtrée et lavée.

II-4-2- Préparation et caractérisation de la phase $[Zn-Al-SO_4]$

Le mode opératoire retenu pour la préparation est analogue à celui employé dans le cas de la matrice $[Zn-Cr]$ sauf par le pH. Les travaux antérieurs ont montré que la matrice $[Zn-Al]$ était obtenue de façon mieux organisée à pH élevé¹⁰. Nous avons donc, préparé la phase $[Zn-Al-SO_4]$ à un pH de 10,5. Les conditions de préparation sont données dans le tableau 13.

Réactifs <ul style="list-style-type: none"> - Solution de sels métalliques - solution alcaline - contenu initial du réacteur 	<ul style="list-style-type: none"> - 150 ml de solution: 0,5 M en $ZnCl_2$ et 0,25M en $AlCl_3$. - Soude 1,5 M. - 100 ml d'une solution de Na_2SO_4 de 1M.
Déroulement de la réaction <ul style="list-style-type: none"> - vitesse d'addition des sels métalliques - point de consigne du pH - T°C - Condition de mûrissement 	<ul style="list-style-type: none"> - 3ml/min. - pH=10,5 - température ambiante - 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
Traitement post-synthèse <ul style="list-style-type: none"> - lavage - séchage 	<ul style="list-style-type: none"> - filtration. - A température ambiante.

Tableau 13: conditions expérimentales pour la synthèse de $[Zn-Al-SO_4]$.

Influence de la concentration de Na_2SO_4

Nous avons repris les conditions opératoires décrites au dessus pour des valeurs différentes de concentration en Na_2SO_4 . Les diffractogrammes des produits obtenus pour deux valeurs de concentration sont reportés sur la figure 30.

A faible concentration en Na_2SO_4 (0,5M), apparaissent deux phases 11Å et 8,9 Å. En augmentant la concentration la phase 11 Å devient prédominante, d'abord sous forme d'un épaulement puis l'apparition des raies caractéristiques de la phase 11 Å. Dans le même temps la cristallinité de la phase "8,9 Å" résiduelle est dégradée.

Cette phase résiduelle masque l'éventuelle présence des raies de surstructure à 18° et 24° en 2θ .

A une concentration en Na_2SO_4 de 1M, il est possible d'obtenir la phase 11Å sans qu'elle soit en mélange avec la phase 8,9Å. Les raies de surstructure sont bien présentes ce qui confirme l'isotopie avec la phase homologue du système $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$. Contrairement à $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$, cette fois-ci l'élimination des traces de sulfate de sodium nécessite plus de précaution pour ne pas éliminer le sodium interfoliaire. Pour cela nous avons effectué un lavage à faible concentration de sulfate de sodium suivi par un jet d'eau sur le précipité obtenu.

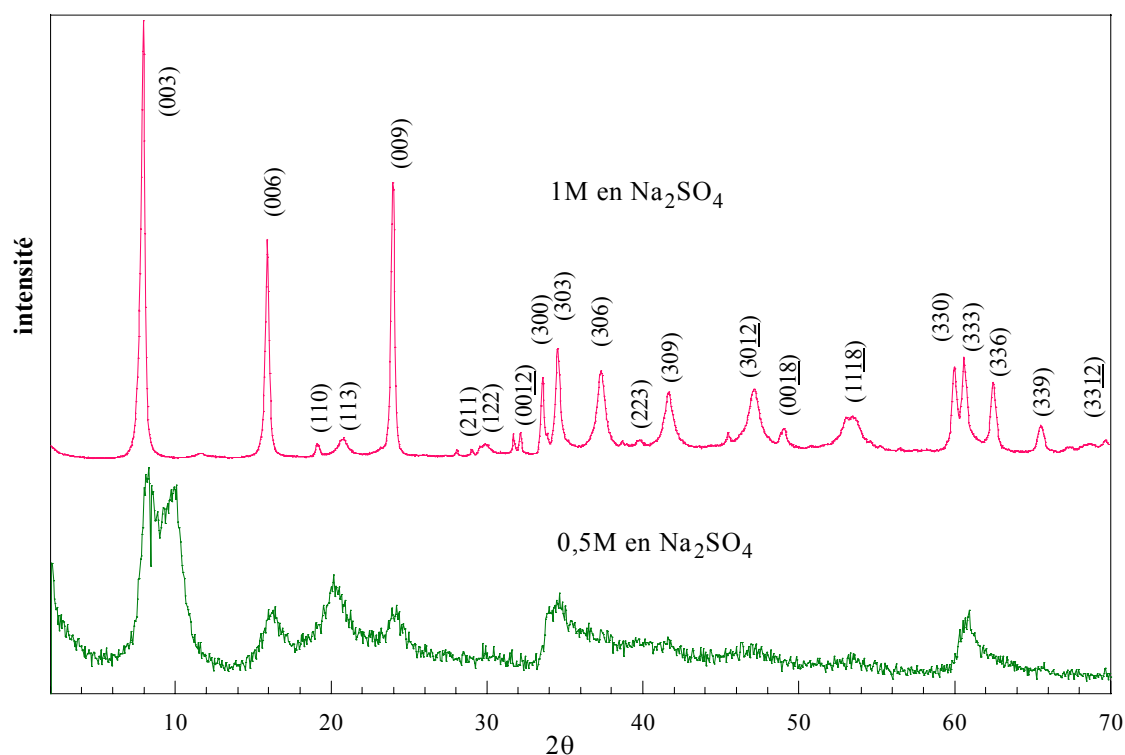


Figure 30: Evolution des diffractogrammes X de $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ en fonction de la concentration de Na_2SO_4 .

Comme pour le système [Zn-Cr-SO₄], on obtient une indexation de toutes les raies de diffraction. Les paramètres de maille affinés et les distances réticulaires observées et calculées sont représentés sur le tableau 14.

Tableau 14: Ajustement des paramètres de maille de [Zn-Al-SO₄-Na]¹¹ en symétrie rhomboédrique.

$$a=3.a_0=9,2466 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c=3.c_0=33,332 \text{ \AA} \quad R=0,00036$$

<i>h k l</i>	<i>Distance observée (Å)</i>	<i>Distance calculée (Å)</i>
003	11,121	11,110
006	5,556	5,555
110	4,625	4,623
113	4,272	4,268
009	3,709	3,703
027	3,063	3,064
122	2,979	2,977
0012	2,780	2,777
300	2,668	2,669
303	2,596	2,595
306	2,405	2,405
223	2,263	2,263
309	2,165	2,165
3012	1,924	1,924
0018	1,852	1,851
1019	1,713	1,713
330	1,541	1,541
333	1,526	1,526
336	1,485	1,485
339	1,422	1,422
0024	1,388	1,388
3021	1,364	1,364
3312	1,347	1,347

Evolution de la phase au cours du lavage

La phase 11Å a été lavée par une série de dispersions dans l'eau et de centrifugation. Après trois lavages le produit obtenu est caractérisé par DRX ; la figure 31 représente les diffractogrammes des phases lavée et non lavée. La phase lavée présente une distance interfoliaire $d \approx 8,9 \text{ \AA}$ correspondant à l'élimination du cation alcalin.

L'empilement 1H des feuillets est compatible avec les raies de diffraction observées, par analogie avec la phase [Zn-Cr-SO₄]^{8,9}. Les paramètres de maille affinés par moindres carrés ainsi que les distances interréticulaires observées et calculées sont reportées dans le tableau 15:

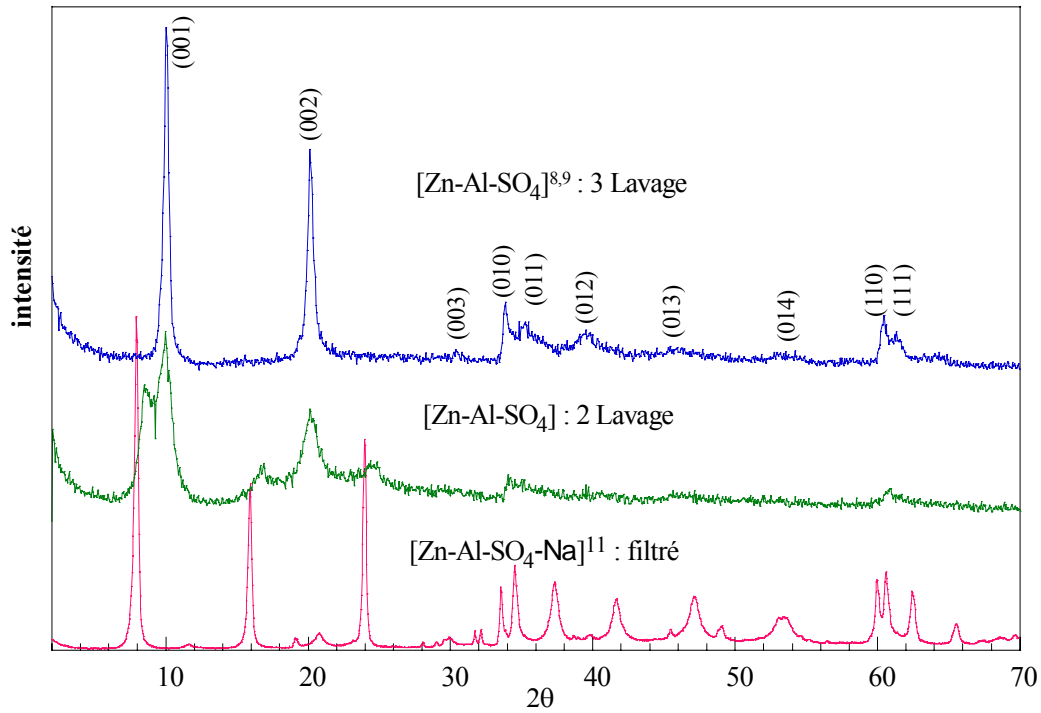


Figure 31: Evolution du système $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ en fonction du lavage.

Tableau 15: Ajustement des paramètres de maille de $[\text{Zn-Al-SO}_4]^{8,9}$ en symétrie hexagonale, empilement 1H.

$$a=3,0634\text{\AA} \quad c=8,9635\text{\AA} \quad R=0,0018$$

$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$
0 0 1	8,97	8,9635
0 0 2	4,47	4,4817
0 0 3	2,97	2,9878
0 1 0	2,65	2,6529
0 1 1	2,54	2,5438
0 1 2	2,28	2,2829
0 1 3	1,9795	1,9838
0 1 4	1,7154	1,7119
1 1 0	1,5315	1,5316
1 1 1	1,5094	1,5098

L'analyse par spectroscopie IR (fig 32), des phases 11Å et 8,9Å obtenues après lavage, nous permet de lever l'indétermination sur l'attribution du dédoublement de la bande $\nu_3(\text{SO}_4)$; la levée de dégénérescence est donc liée à l'apparition de la phase 11Å. Les vibrations de valence et de déformation du réseau ne montre pas de variation par rapport à la phase $[\text{Zn-Al-Cl}]$ ($\nu_{\text{A}2\text{u}}$ à 620cm^{-1} , ν_{Eu} à 560cm^{-1} et $\delta_{\text{O-M-O}}$ à 425cm^{-1}).

Comme a été observé pour $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ précédemment, les vibrations de l'anion sulfate dans $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ obtenue après lavage, se simplifient par rapport à la phase 11Å.

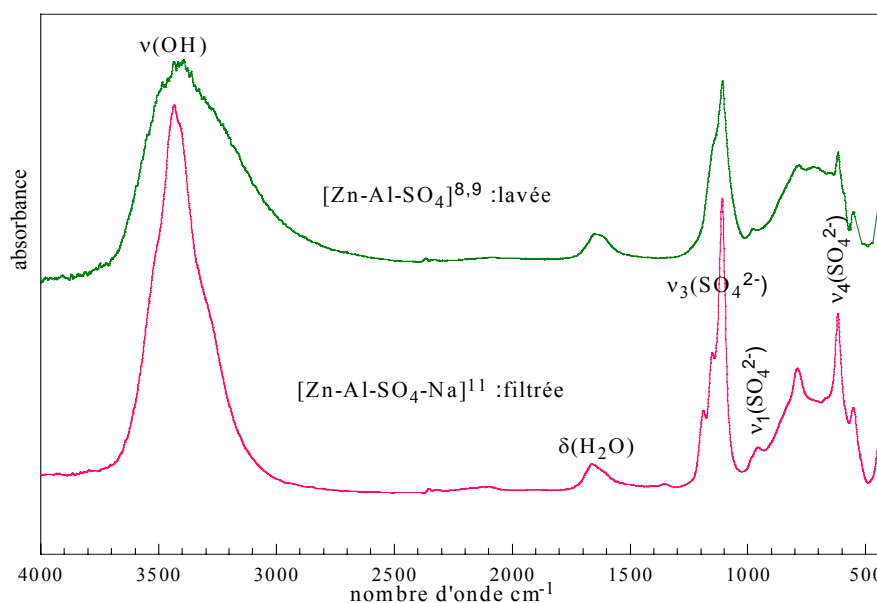


Figure 32: spectres infra rouge de $[Zn-Al-SO_4]$ filtré et lavé.

II-4-3- Préparation et caractérisation de la phase $[Cu-Cr-SO_4]$

Le tableau 16 ci-dessous regroupe les conditions expérimentales utilisées pour la préparation de $[Cu-Cr-SO_4]$.

Réactifs <ul style="list-style-type: none"> - Solution de sels métalliques - solution alcaline - contenu initial du réacteur 	<ul style="list-style-type: none"> - 150 ml de solution: 0,25 M en $CuCl_2$ et 0,125M en $CrCl_3$. - Soude 1,5 M. - 100 ml d'une solution de Na_2SO_4 de $4.10^{-1}M$.
Déroulement de la réaction <ul style="list-style-type: none"> - vitesse d'addition des sels métalliques - point de consigne du pH - T°C - Condition de mûrissement 	<ul style="list-style-type: none"> - 3ml/min. - pH=5,5 - température ambiante - 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
Traitement post-synthèse <ul style="list-style-type: none"> - lavage - séchage 	<ul style="list-style-type: none"> - filtration. - A température ambiante.

Tableau 16 : conditions expérimentales pour la synthèse de $[Cu-Cr-SO_4]$.

Influence de la concentration de Na_2SO_4

Comme nous avons vu précédemment pour les phases $[Zn-Cr]$ et $[Zn-Al]$, la concentration en Na_2SO_4 a un effet important sur la nature du produit final. Notamment pour

la matrice [Cu-Cr] à faible concentration (10^{-1}M), apparaissent deux phases 11Å et 8,9 Å. Mais en augmentant la concentration à 4.10^{-1}M (fig 33), il est possible d'obtenir la phase 11 Å sans qu'elle soit en mélange avec la phase 8,9 Å. Les raies de surstructure sont bien présentes ce qui confirme l'isotypie avec la phase homologue du système [Zn-Cr-SO₄-Na].

Cette phase est caractérisée par un fond continu par rapport aux autres HDL ne contenant pas du cuivre. Mais sa meilleure cristallisation, offre la possibilité d'indexer toutes les raies du diffractogramme de la même façon que pour [Zn-Cr-SO₄-Na], et les paramètres de maille sont affinées sur la totalité des raies de diffraction relevées sur le diffractogramme X (tableau 17).

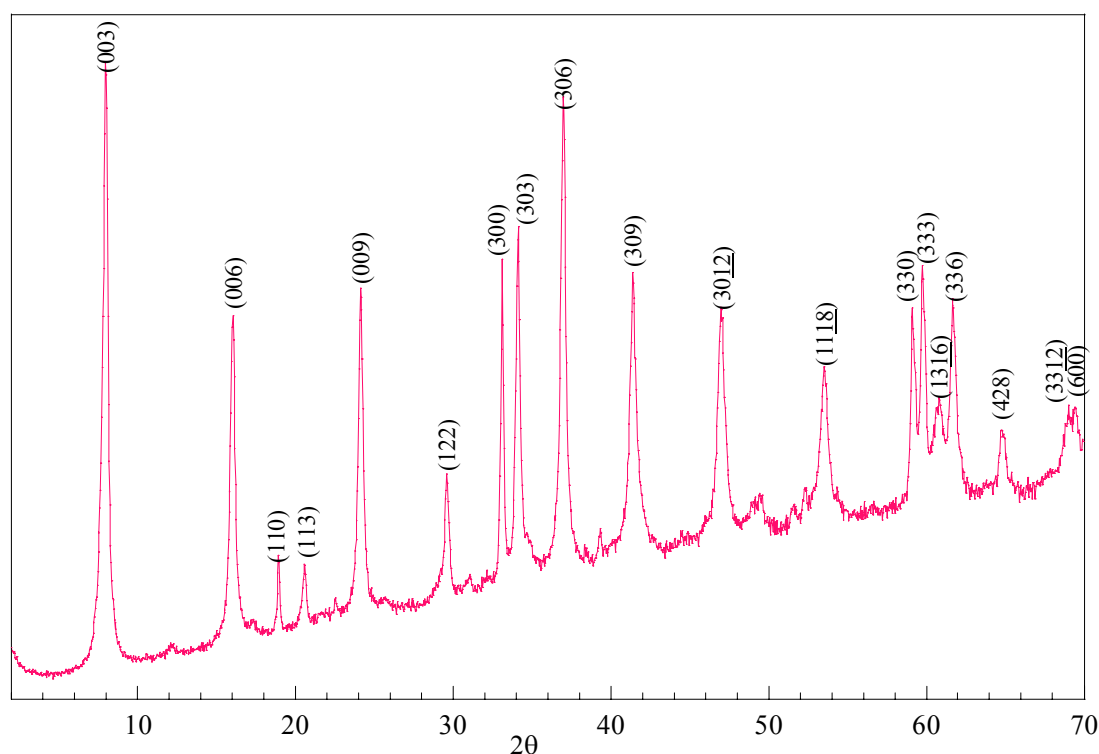


Figure 33: Indexation de [Cu-Cr-SO₄ Na] dans une symétrie hexagonale.

Tableau 17: Ajustement des paramètres de maille de [Cu-Cr-SO₄ Na] en symétrie rhomboédrique, empilement 3R.

$$a=3.a_0=9,3659 \quad c=3.c_0=33,067 \quad R=0,00028$$

<i>h k l</i>	<i>Distance observée (Å)</i>	<i>Distance calculée (Å)</i>
003	11,06	11,022
006	5,51	5,511
110	4,68	4,682
113	4,31	4,310
009	3,67	3,674
122	3,01	3,014
300	2,70	2,703
303	2,62	2,625

306	2,42	2,427
309	2,17	2,177
3012	1,92	1,929
1118	1,710	1,710
330	1,561	1,560
333	1,545	1,545
1316	1,521	1,521
336	1,501	1,501
428	1,437	1,437
3312	1,358	1,358
600	1,351	1,351

Effet du lavage

La phase 11Å a été obtenue par filtration sur creuset filtrant, et après une série de dispersions dans l'eau et de centrifugation on obtient un produit qui tend vers des distances interfoliaires inférieures, d'abord sous forme d'un produit biphasé après trois cycles de lavage et centrifugation, et puis à la quatrième un produit de distance interfoliaire $d \approx 8,9\text{\AA}$ correspondant à l'élimination du cation alcalin. La figure 34 représente le diffractogramme correspondant ($d=8,821\text{\AA}$ et $a=3,094\text{\AA}$).

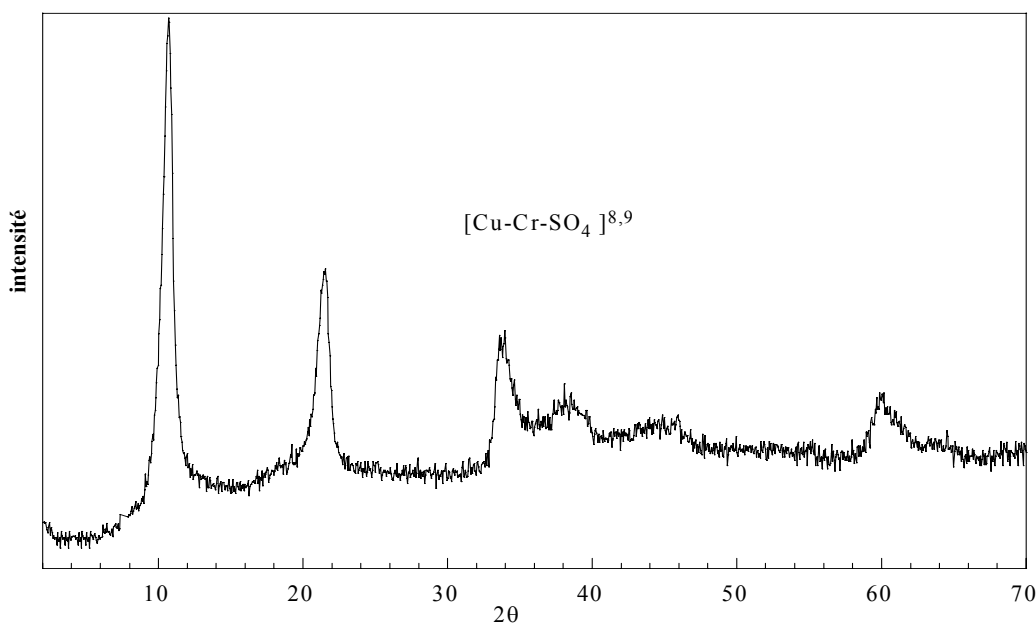


Figure 34: diffractogramme X de $[\text{Cu-Cr-SO}_4]^{8,9}$ obtenu par lavage.

La spectroscopie infrarouge (figure 35) de la phase 11 Å après filtration et de la phase à 8,9 Å après lavage montre que les bandes de vibration de réseau ne sont pas affectées, ce qui signifie que les feuillets ne sont donc pas modifiés par lavage.

L'élimination du sodium par lavage conduit à une modification des bandes de vibrations de l'anion sulfate, qui tend à retrouver une symétrie tétraédrique T_d .

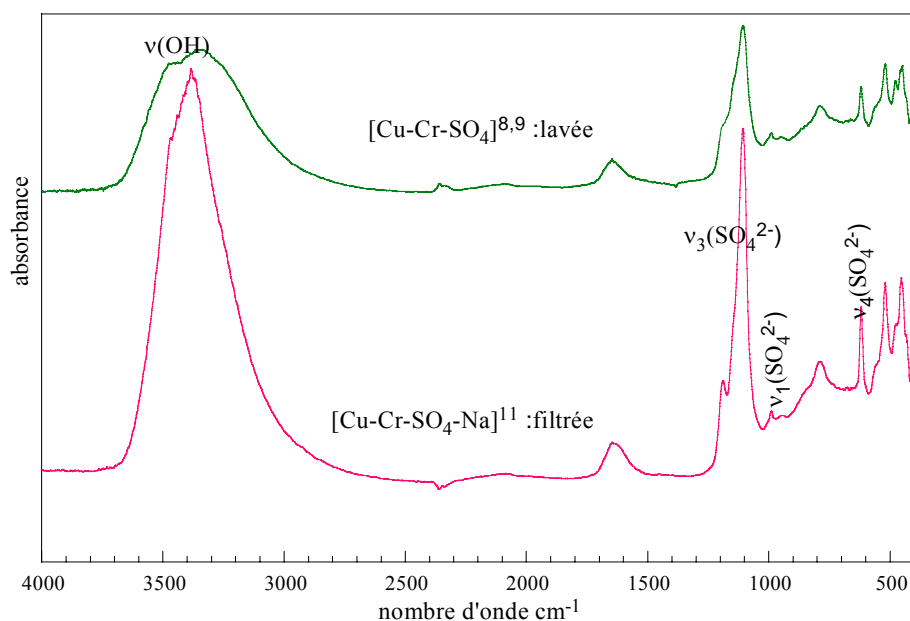


Figure 35: spectres infra rouge de $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$ filtré et lavé.

II-4-4- Tentative d'intercalation d'autres cations

La présence de sodium dans $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ laisse penser que la préparation de phases analogues contenant d'autres cations interlamellaires est possible. Khaldi ⁷ a montré que la phase 11Å se forme aussi en présence de potassium, et que la phase 8,9 Å est la seule obtenue en présence d'ammonium. Ce qui montre que le cation ammonium ne peut pas être intercalé. De même des essais d'intercalation de Cu^{2+} dans une phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ n'ont pas été fructueuses²¹.

Nous n'avons pas trouvé d'autres résultats publiés dans la littérature. Il apparaissait donc intéressant de réaliser quelques essais avec des cations de tailles et de charges différentes (tableau 18).

Tableau 18 : Rayons ioniques des cations utilisés.

Cation	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Li^+	Al^{3+}
Rayon ionique (Å)	0,99	0,95	0,65	0,60	0,50

L'expérience nous a montré que la préparation des composés correspondants n'est en aucun cas une simple répétition de celle de la phase analogue contenant le sodium. De

nombreux essais ont été nécessaires pour optimiser les conditions opératoires notamment en modifiant les concentrations en sel du cation utilisé.

Préparation en milieu contenant du calcium

Nous avons repris les mêmes conditions de travail que pour le sodium, mais cette fois-ci, on a utilisé comme base une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et une solution de sulfate correspondante dans le réacteur.

La phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Ca}]$ a été obtenue mais sa préparation nécessite des conditions particulières. En effet les faibles solubilités à température ambiante soit $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour CaSO_4 et $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nous ont conduit à utiliser des solutions quasi saturées de ces réactifs. Il a fallu diminuer en conséquences les concentrations des sels métalliques. Les conditions opératoires utilisées sont regroupées dans le tableau 19.

Réactifs	
<ul style="list-style-type: none"> - Solution de sels métalliques - solution alcaline - contenu initial du réacteur 	<ul style="list-style-type: none"> - 100 ml de solution: 0,1 M en ZnCl_2 et 0,05M en CrCl_3. - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. - 100 ml d'une solution de CaSO_4 de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.
Déroulement de la réaction	
<ul style="list-style-type: none"> - vitesse d'addition des sels métalliques - point de consigne du pH - $T^\circ\text{C}$ - Condition de mûrissement 	<ul style="list-style-type: none"> - 3ml/min. - pH=5 - température ambiante - 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
Traitement post-synthèse	
<ul style="list-style-type: none"> - lavage - séchage 	<ul style="list-style-type: none"> - filtration. - A température ambiante.

Tableau 19

Lorsque toutes les précautions précédentes ne sont pas réunies on obtient la phase à $8,9\text{\AA}$ seule ou mélangée avec la phase à 11\AA .

Le diffractogramme X de la figure 36 est relatif à une phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Ca}]$ séchée à température ambiante. Cette phase contenant du calcium est obtenue par simple filtration sur creuset, et montre clairement son isotypie avec $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$, en particulier par la présence claire des raies de surstructure. L'indexation du diffractogramme est alors évidente (tableau 20). Un lavage poussé fait retourner à la phase $8,9\text{\AA}$.

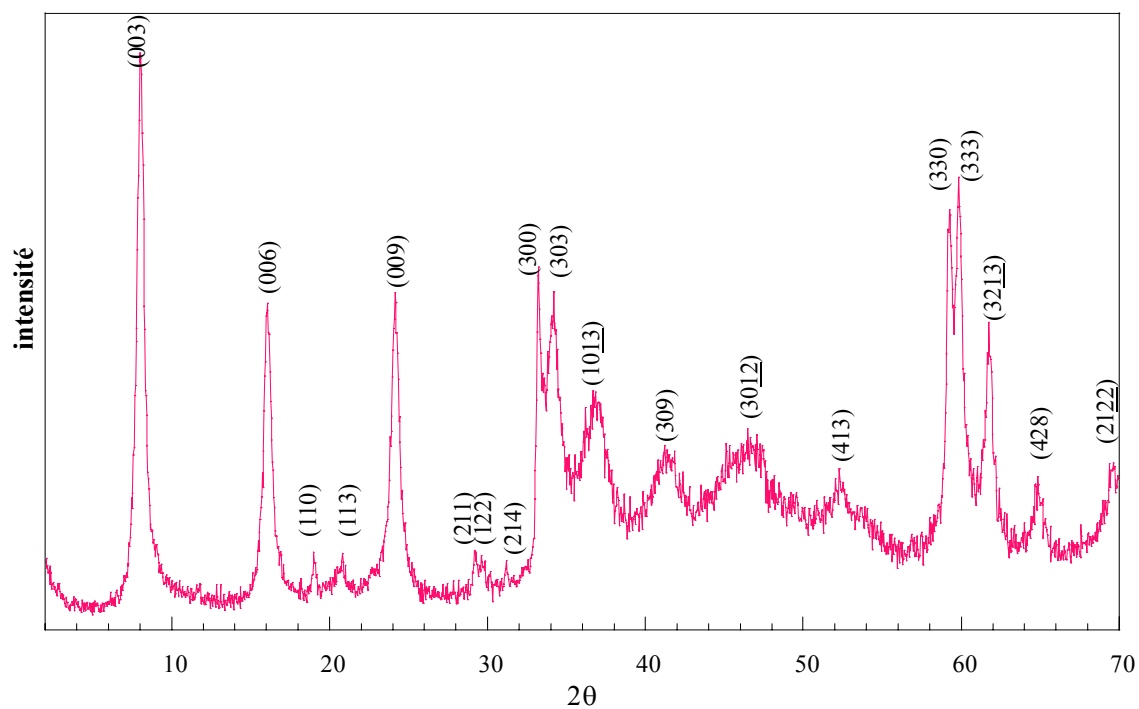


Figure 36 : diffractogramme X de $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Ca}]$ préparé par synthèse directe.

Tableau 20: Ajustement des paramètres de maille de $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Ca}]^{11}$ en symétrie rhomboédrique, empilement 3R.

$$a=3.a_0=9,3677 \quad c=3.c_0=33,2236 \quad R=0,00061$$

$h \ k \ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$
003	11,0795	11,0745
006	5,5463	5,5372
110	4,6758	4,6838
113	4,3075	4,3138
009	3,6868	3,6915
211	3,0564	3,0533
122	3,0160	3,0153
214	2,8721	2,8765
300	2,7032	2,7042
303	2,6263	2,6270
1013	2,4411	2,4375
309	2,1840	1,1815
3012	1,9341	1,9345
413	1,7480	1,7481
330	1,5612	1,5612
333	1,5460	1,5460
3213	1,5043	1,5045
428	1,4383	1,4382
2122	1,3545	1,3547

La similitude des distances interfoliaire et l'apparition des raies de surstructure font que les phases "11Å" contenant soit le sodium, soit le calcium sont visiblement isotypes. Rappelons les paramètres de maille pour $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{Na}]$: $a=9,3638\text{\AA}$ et $c=33,068\text{\AA}$. L'augmentation de la distance interfoliaire qui passe de $d=11,023\text{\AA}$ à $d=11,075\text{\AA}$ est en accord avec la taille supérieure de l'ion Ca^{2+} . L'isotypie conservé par changement de la nature du cation alcalin ou alcalino-terreux interlamellaire solvaté confirme que ce sont eux qui sont la source de la surstructure observée, les ions sulfate s'organisent autour de ces complexes cationiques en assurant l'électro-neutralité globale de la surstructure.

Préparation en milieu contenant d'autres cations

La préparation de ces phases est réalisée non pas par échange anionique mais par échange cationique et anionique. Le précurseur est une phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ obtenue par lavage soigné de la phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{Na}]$. Cette phase exempte de sodium est mise en suspension dans une solution de sulfate du cation désiré (Mg^{2+} , Li^+ ou Al^{3+}). Le produit en cours d'échange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures et sous une atmosphère inerte d'azote pour éviter la contamination par des ions carbonates. Le solide obtenu est séparé par centrifugation, séché à température ambiante, puis caractérisé par diffraction des rayons X.

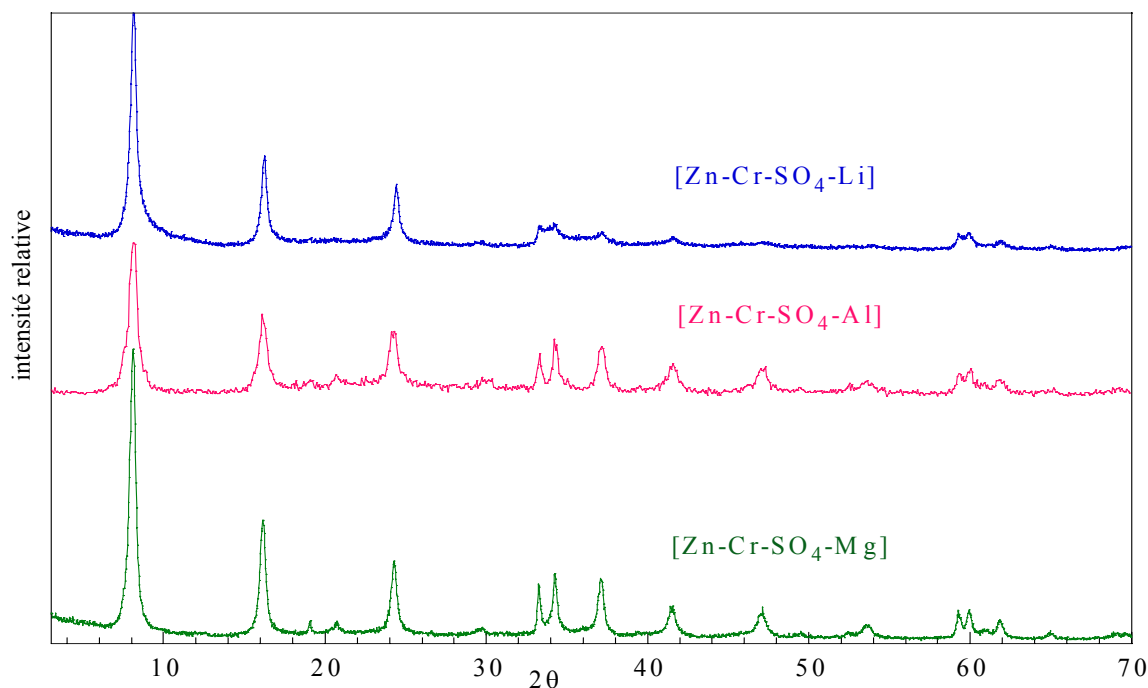


Figure 37: diffractogrammes X de $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Mg}]$, $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Al}]$ et $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Li}]$ obtenus par échange.

Les diffractogrammes présentés en figure 37 mettent en évidence la possibilité d'obtenir la phase à 11 Å contenant différents cations dans le domaine interlamellaire. Les phases formées sont analogues à celle intercalant le sodium, mais avec une nette diminution de la cristallinité. Les raies de surstructure sont indéniablement présentes lors de l'intercalation du magnésium et de l'aluminium. Dans le cas du lithium, l'organisation structurale est médiocre et la présence des raies de surstructure ne peut être affirmé bien que la distance des feuillets soit en accord avec l'intercalation de cations solvatés. Dans ce dernier cas, il est également possible que des traces de phase à 8,9Å soient présentes.

Discussion

Les résultats précédents montrent qu'il est possible d'intercaler dans [Zn-Cr-SO₄], non seulement des cations alcalins tel le lithium, le sodium et la potassium¹⁰ mais également des cations alcalino-terreux (Mg²⁺, Ca²⁺) et même un élément trivalent : l'aluminium. Ces résultats ont été obtenus par synthèse directe (cas de Na⁺ et Ca²⁺) ou par intercalation sur un précurseur exempt de cations interlamellaires²².

Pour ces phases intercalant des cations interfoliaires, il paraissait judicieux de tenter de relier l'évolution des paramètres de maille à la nature de ces cations qui diffèrent par leurs rayons ioniques et par leurs charges. Les données correspondantes sont rassemblées dans le tableau 21.

<i>composé</i>	<i>r_M</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
[Zn-Cr-SO ₄ -Al]	0,50	9,339	32,70
[Zn-Cr-SO ₄ -Li]	0,60	9,342	32,58
[Zn-Cr-SO ₄ -Mg]	0,65	9,345	32,77
[Zn-Cr-SO ₄ -Na]	0,95	9,3638	33,068
[Zn-Cr-SO ₄ -Ca]	0,99	9,3677	33,223

Tableau 21: Les paramètres de maille des phases [Zn-Cr-SO₄] contenant différentes cations dans l'espace interfoliaire.

Le paramètre de maille **a** est faiblement affecté par la nature du cation interfoliaire ce qui est normal car la composition des feuillets principaux n'est pas modifiée par les changement survenant ici dans le domaine interfoliaire. Le paramètre **a** croît toutefois légèrement et de façon linéaire avec la taille du cation intercalé (fig 27). Cet effet correspond

au report des contraintes stérique de l'interfeuille vers les feuillets principaux qui doivent s'accommoder tout en respectant les densités de charges.

La distance interfoliaire $d=c/3$ augmente globalement en fonction de la taille du cation intercalé, mais cette évolution apparaît assez irrégulière (fig 38). Ce comportement irrégulier peut être expliqué en considérant que chaque maille de type shigaïte contient trois cations solvatés sous forme de complexe octaédrique $M(H_2O)_6$. Rappelons que la présence des raies de surstructure correspondant à $a=3.a_0$ résulte d'un phénomène d'ordre dans les domaines interfoliaires et non dans les feuillets principaux. Se pose de ce fait la question du maintien de l'équilibre des charges lorsque la charge du cation intercalé varie.

Nous avons ici des cations intercalés monovalents, divalents et trivalents. Pour ces deux dernières catégories, l'électroneutralité de la structure nécessite que des sulfates supplémentaires soient ajoutés dans le domaine interfoliaire, des sulfates dont l'encombrement supplémentaire doit augmenter les distances correspondant aux ions plurichargés sont au dessus de celles correspondant aux ions monochargés.

Dans ces conditions nous avons tenté de simuler cet effet en corrigeant la distance interfoliaire d par m terme empirique proportionnel à la charge du cation interfoliaire. On calcule ainsi $d_{\text{corrigé}}$ (corrigé du supplément de sulfate) par la relation: $d_{\text{corrigé}} = d_{\text{mesuré}} - k.q_{\text{cation}}$. Le résultat obtenu (fig 38) est spectaculaire dans ce contexte simpliste de prise en compte de l'effet de la charge. En ajustant la constante à $k=0,039$, on obtient une évolution très régulière de $d_{\text{corrigé}}$ en fonction du rayon du cation intercalé. Ce résultat plaide en faveur de la justesse de l'hypothèse développée ci-dessous.

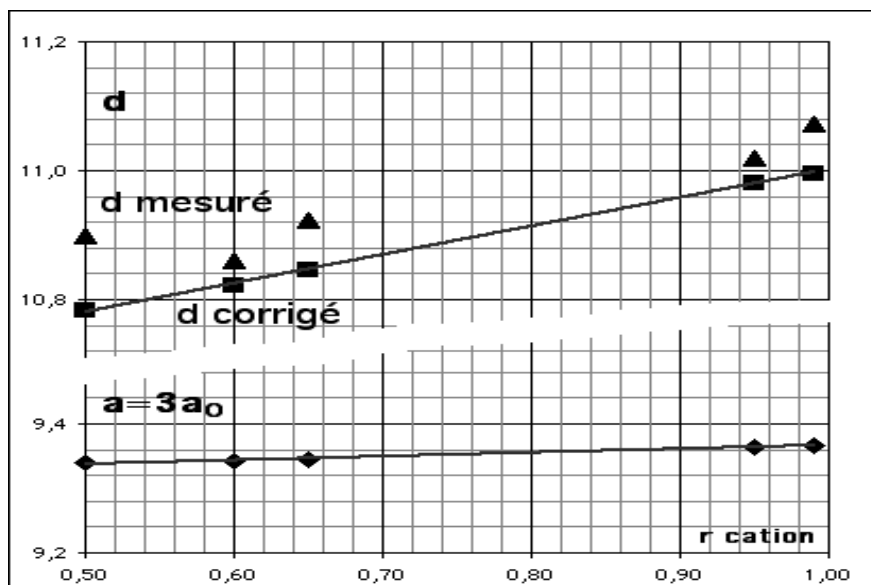


Figure 38: évolution de a et d en fonction du rayon ionique des cations intercalés.

La caractérisation de ces phases nécessiterait d'être confirmée de façon structurale, mais il serait nécessaire d'obtenir des produits mieux cristallisés, ce qui n'est pas acquis d'avance. Par ailleurs, l'analyse chimique de ces phases microcristallines qui ne sont stables qu'au contact de leur eaux-mère et dont la stabilité est remise en cause par tout lavage poussé ne peut pas fournir une discrimination concernant ce qui est interne aux cristallites et ce qui est adsorbé en surface.

II-5- Conclusion

Nous avons pu préparer des phases $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$, $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ et $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$ bien cristallisées, un contrôle soigneux de nombreux paramètres expérimentaux était nécessaire: pH de précipitation, concentration des ions en solution dans le réacteur et le processus de lavage. Les conditions de préparation nous ont permis d'obtenir deux phases, elles sont respectivement caractérisées par des distances interfoliaire 11 Å et 8,9 Å.

Pour la phase 11 Å l'intercalation du cation alcalin entre les feuillets, s'accompagne de l'apparition d'une surstructure selon xoy, attribuée à une répartition ordonnée de la matière interfoliaire. Le lavage des phases 11 Å conduit à la formation de la phase 8,9 Å par élimination de l'alcalin et d'une partie de l'eau interfoliaire.

En présence d'autres cations en solution, nous avons pu obtenir des phases analogues à la phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]^{11}$ soit par échange à partir de la phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ exempt du sodium soit par synthèse direct dans le cas du calcium.

VI- Références bibliographiques

- ¹ Gastuche. M.C, Brown. G, Mortland. M. M, *Clay Minerals*, **7**, 177 (1967).
- ² Miyata. S, *Clay and Clay Minerals*, **23**(5), 369 (1975).
- ³ Boehm. H.P, Steinle. J, Vieyeger. C, *Angew.chem.Int.Ed.*, **16**, 265 (1977).
- ⁴ Woltermann.G.M, *US Patent.*, **4**, 454, 244(1984).
- ⁵ El Malki. K, de Roy. A, Besse. J.P, *Eur.J. Solid State Inorg. Chem.*, **26** 339 (1989).
- ⁶ Boehm H. P, Steinle, Vieweger. C, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 256 (1977).
- ⁷ Lal. M., Howe. A.T, *J. Solid State Chem*, **39**, 368(1981).
- ⁸ de Roy. A, Besse. J.P, Bondot. P, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1091(1985).
- ⁹ Martin K.J., Pinnavaia. T.J, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 541 (1986).
- ¹⁰ Khaldi. M, *Thèse de l'université Blaise Pascal*, Clermont-ferrand (1995).
- ¹¹ El Malki. K, *thèse d'université Blaise Pascal*, Clermont-Ferrand (1991).
- ¹² Thevenot. F., *Thèse d'université Blaise Pascal*, Clermont-Ferrand (1989).
- ¹³ de Roy, *Thèse d'Etat, université Blaise Pascal*, Clermont-Ferrand (1990).
- ¹⁴ Cavalcanti F.A.P, Schutz. A and Biloen. P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Preparation of catalysts IV, 165 (1987).
- ¹⁵ Nakamoto. K, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds; New-York: Wiley* (1963).
- ¹⁶ Schöllhorn. R, Otto. B, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1222 (1986).
- ¹⁷ Mendeiboure. A., Schöllhorn. R, *Rev. Chim. Miner.*, **23**, 819 (1986).
- ¹⁸ Cooper. M.A and Hawthorne. F.C, *canadian Mineralogist.*, **34**(1), 91-97 (1996).
- ¹⁹ Danielle M.C. Huminicki and Frank C. Hawthorne, *canadian Mineralogist*, **41**(1), 79-82 (2003).
- ²⁰ Ennadi. A., *Thèse de l'université Blaise Pascal*, Clermont-ferrand (1993).
- ²¹ de Roy. A, communication personnelle.
- ²² Mostarih. R, de Roy. A, *GFECI*, Autrans, 28- 30 Mars, p.166 (2006).

Chapitre III
Etude hygrométrique des
phases HDL

III-1- Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des processus de déshydratation et de réhydratation de nos phases HDL, en réponse à une variation de l'atmosphère environnant l'échantillon. Dans la première partie nous effectuerons une étude sous vide, qui sera suivie dans la deuxième partie par une étude isotherme sous pression de vapeur d'eau. Ces phénomènes sont liés au comportement de l'eau confinée dans l'espace interfoliaire, et les paramètres pertinents, suivis dans les deux cas, sont la distance interlamellaire, notamment par diffraction des rayons X, et la variation de masse des échantillons par des mesures gravimétriques. Les dispositifs expérimentaux mis en œuvre seront détaillés par la suite.

Au cours de la mise au point des conditions de préparation des phases étudiées, nous avons vu que différents types d'empilement des feuillets étaient signalés ^{1 2 3 4}. Les phases correspondantes présentent des degrés d'hydratation différents. Or ces composés contiennent différents types de groupements H₂O; à savoir des molécules d'eau très faiblement liées, des molécules d'eau de coordination et des groupements hydroxyle. Lorsque ces diverses catégories de molécules d'eau sont éliminées, la structure lamellaire peut selon les cas être maintenue ou détruite. De multiples expériences d'hydratation et du gonflement des argiles de type smectite, par exemple, ont prouvé que l'hydratation et l'expansion sont des propriétés importantes de ces matériaux^{5 6 7 8 9 10 11}. On doit donc s'attendre à ce que le contrôle de l'hygrométrie de l'atmosphère environnant les échantillons HDL ainsi que la température à laquelle sont portés ces échantillons ^{12 13 14 15 16} soient des paramètres importants pour définir la stabilité des phases observées.

III-2- Le phénomène de déshydratation et de réhydratation

Le transport de la vapeur est un phénomène qui se produit lors de tout procédé de séchage. Le mouvement de la vapeur se fait à la fois par diffusion au sein du matériau même et par échange entre le matériau et son environnement. Si un produit peu humide de nature hygroscopique se trouve en contact avec de la vapeur d'eau, il fixe celle-ci jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Par contre lorsque le même produit est placé dans une atmosphère plus sèche, l'état d'équilibre s'établit par transfert d'humidité du produit vers l'extérieur. A température constante, la relation qui lie la quantité de gaz absorbé à sa pression est connue sous le nom d'isotherme d'absorption qui donne la quantité absorbée de vapeur d'eau lorsque l'équilibre est atteint. Cette quantité augmente quand la pression partielle de vapeur d'eau augmente.

III-2-1- la déshydratation des phases HDL sous vide

La déshydratation sous vide des phases HDL consiste à faire subir l'action d'un vide progressif à un échantillon et à étudier son évolution structurale, notamment la distance basale par diffraction des rayons X. L'évolution attendue correspond essentiellement à la perte de l'eau interfoliaire qui peut être complétée par l'étude gravimétrique sous vide.

III-2-1-a- Phases intercalée par des chlorures

Diffraction X sous vide

Les mesures ont été réalisées avec la radiation Cu K α sur un diffractomètre *Philips X'Pert Pro* équipé d'une chambre *Anton Paar HTK16* (annexe), liée à un système de pompage constitué d'une pompe primaire HANNING ELEKTRO-WERKE, d'une pompe turbomoléculaire LEYBOLD VAKUUM TURBOVAC 50 et d'une jauge: LEYBOLD VAKUUM Ionivac ITR 90 qui permet de créer un vide progressif dans la chambre en ajustant l'ouverture des vannes V₂ et V₃ (*figure 39*). La pompe turbomoléculaire est mise en service lorsque le vide primaire est suffisant. La vanne V₁ permet de casser le vide à la fin de l'expérience.

Avant toute expérience, une mise sous vide sans échantillon est réalisée afin de vérifier la bonne étanchéité du montage. En présence de l'échantillon, la pression est progressivement abaissée en ouvrant d'abord la vanne pointeau V₂ (EDWARDS LV 10K) puis la vanne V₃ (Speedivalve EDWARDS SP 16K). L'acquisition de chaque diffractogramme est effectuée de façon isobare. Les diffractogrammes sont enregistrés en 300s entre 5 et 70° en 2 θ au moyen d'un détecteur linéaire PSD Braun avec 155 canaux actifs et une résolution de 0,051° (2 θ).

A chaque valeur de pression, un temps d'attente de 15min est alloué afin que l'échantillon atteigne un état d'équilibre avec son environnement. Les raies de diffraction à 2 θ =39,8°, 46° et 68° correspondent au substrat de platine de la chambre HTK 16.

Dans de telles conditions opératoires, l'atmosphère qui était initialement de l'air aux conditions ambiantes d'humidité voit sa composition évoluer: l'échantillon réagissant à la baisse de pression par une perte d'eau. Aux basses pressions, cette atmosphère sera donc essentiellement constituée de vapeur d'eau.

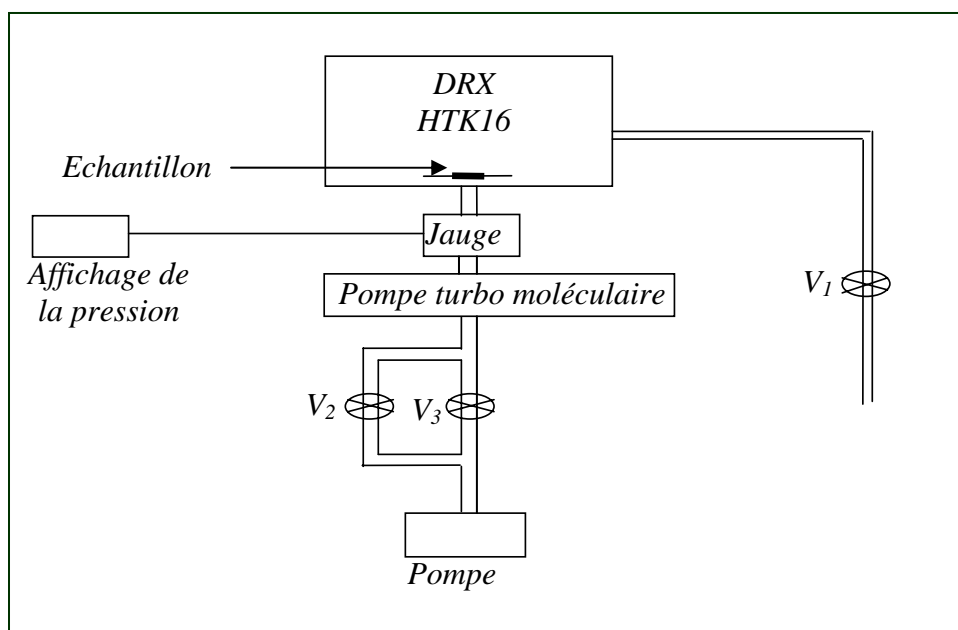


Figure 39: dispositif expérimental utilisé pour l'analyse par DRX sous vide.

Les diffractogrammes X obtenus aux diverses pressions sont présentés respectivement sur les figures 40, 41 et 42 pour les trois phases étudiées. Des diffractogrammes ont été réalisés pour un plus grand nombre de pressions mais seules une sélection est présentée.

L'évolution en fonction de la pression, de la distance interlamellaire d est tirée des raies de diffraction ($00l$) (figure 43).

La mise sous vide, s'accompagne d'une diminution progressive de la distance interlamellaire. Pour les trois phases étudiées, on met en évidence (fig. 43) un tassement d'ampleur tout à fait analogue des trois structures entre la pression atmosphérique et 1 mbar. La plus forte amplitude est observée pour [Zn-Cr-Cl] (4,21%) suivi de [Zn-Al-Cl] (3,62%) et enfin [Cu-Cr-Cl] (3,16%). La représentation en fonction de $\log P$ choisie apparaît comme celle qui donne l'évolution la plus proportionnelle de la distance par rapport à la pression. Cette évolution n'est toutefois pas linéaire et montre des comportements différenciés qui rendent compte de la difficulté plus ou moins grande à évacuer les molécules d'eau de la structure lamellaire. On note cependant dans chaque cas les indices d'un processus en deux étapes qui se traduit par la présence d'un point d'inflexion.

Pour des pressions entre 1 mbar et 10^{-2} mbar, les trois échantillons présentent un plateau de distances interlamellaires qui se prolonge avec une faible contraction jusqu'à 10^{-4} mbar pour [Zn-Cr-Cl] et [Zn-Al-Cl]. Par contre, en dessous de 10^{-2} mbar [Cu-Cr-Cl] se distingue par un nouveau tassement de la structure.

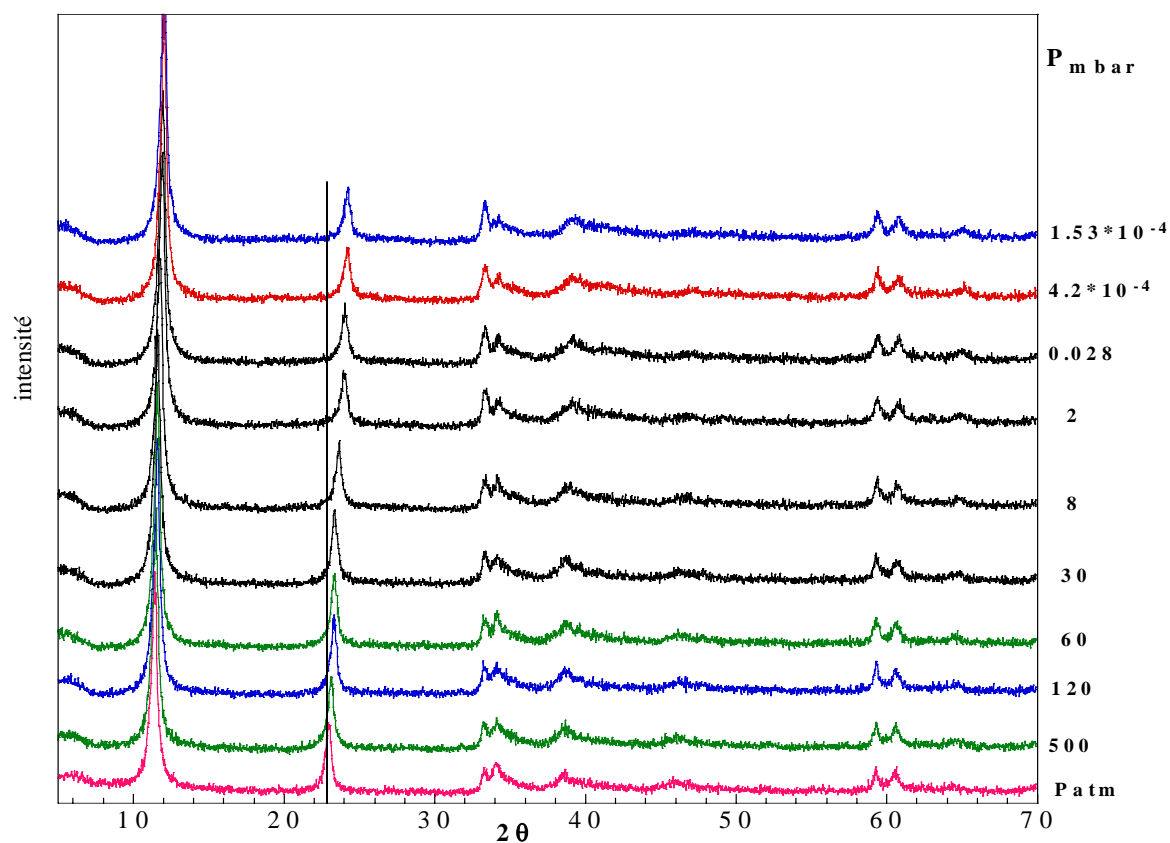


Figure 40 : diffractogrammes X de $[\text{Zn-Cr-Cl}]$ en réponse à une déshydratation sous vide.

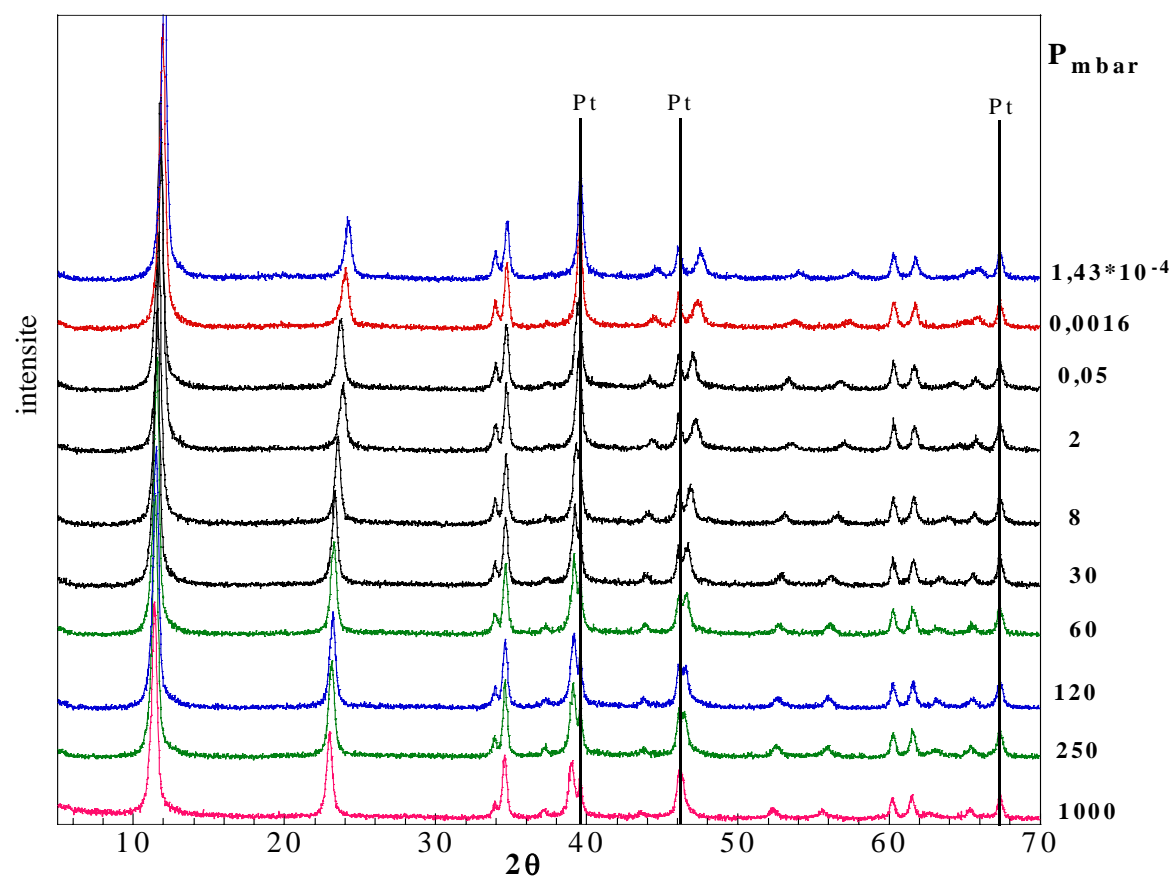


Figure 41: diffractogrammes X de $[\text{Zn-Al-Cl}]$ en réponse à une déshydratation sous vide.

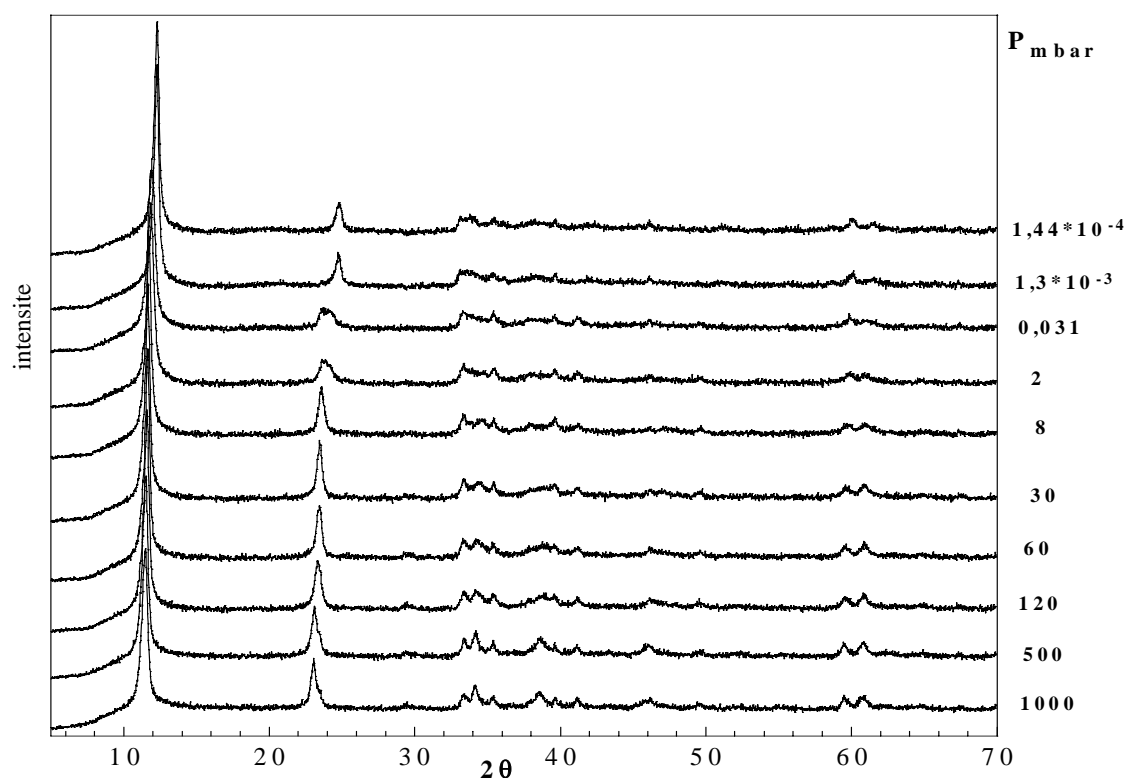


Figure 42: diffractogrammes X de [Cu-Cr-Cl] en réponse à une déshydratation sous vide.

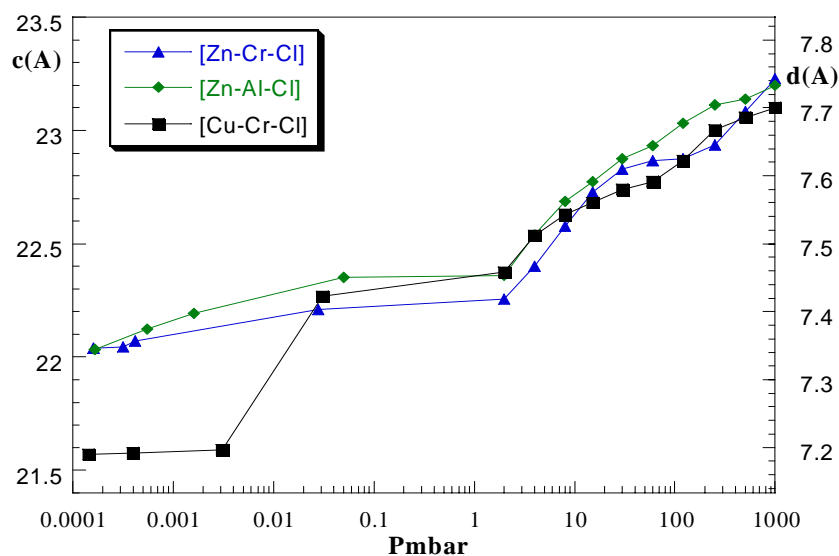


Figure 43: Evolution de la distance interfoliaire en fonction de la pression.

L'évolution de la distance intermétallique **a** (fig. 44) montre une très faible variation pour [Zn-Cr-Cl] et [Zn-Al-Cl] ce qui est un indice fort en ce qui concerne la conservation en l'état des feuillets $M(OH)_2$. Par contre [Cu-Cr-Cl] montre une évolution plus importante, fortement corrélée à l'évolution de **d**.

Dans ce dernier cas, le traitement sous vide semble donc apporter des modifications conséquentes au feuillet et un désordre structural notable apparaît, caractérisé par une modification importante des raies (101), (012), (110) et (113).

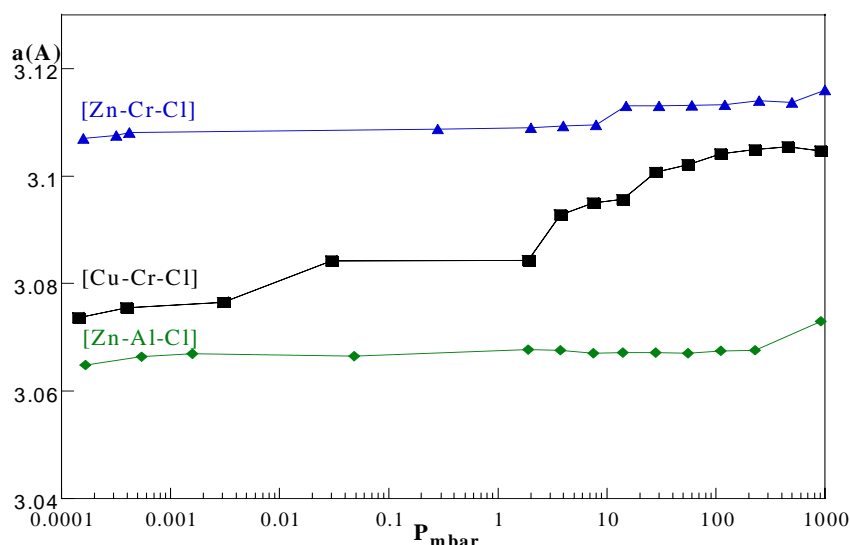


Figure 44: Evolution de la distance intermétallique en fonction de la pression.

Étude gravimétrique

Les évolutions structurales observées précédemment par diffraction X correspondent bien évidemment à une perte d'eau essentiellement interfoliaire des échantillons étudiés. Afin de mesurer de façon quantitative ce départ d'eau, des mesures gravimétriques dans des conditions aussi proches que possible de l'étude par diffraction ont été réalisées.

Les échantillons étudiés (100mg) sont préalablement en équilibre avec l'humidité atmosphérique ambiante sur un plateau porte-échantillon qui est alors introduit dans le dispositif représenté en figure 45 essentiellement constitué d'une microbalance d'ATG dont le tube laboratoire a été remplacé par un tube de verre fermé à une extrémité. La géométrie de ce dispositif gravimétrique est optimisée pour des mesures sous pression de vapeur d'eau seule qui sera abordé dans la deuxième partie de ce chapitre.

La mise sous vide progressive est réalisée au moyen de la vanne V_1 reliée à la pompe. Chaque mesure gravimétrique est réalisée de façon isobare en attendant que la masse de l'échantillon se stabilise.

Ces mesures sont corrigées de la dérive de la balance due à la poussée d'Archimède au moyen d'un "blanc" réalisé sans échantillon.

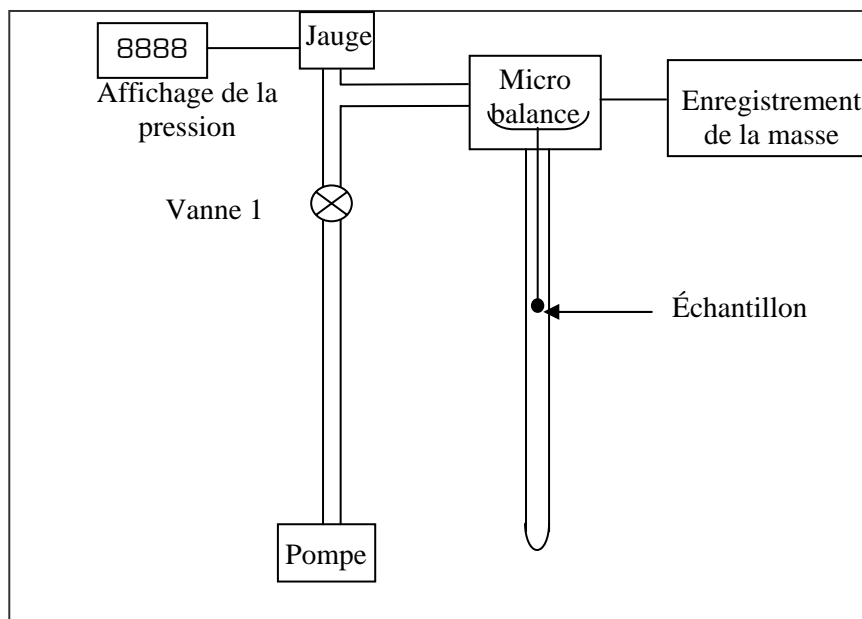


figure 45: dispositif expérimental utilisé pour l'étude gravimétrique.

Comme précédemment, les résultats sont présentés (fig 46) pour les trois échantillons étudiés en fonction de $\log P$. La gamme de pression explorée ne va pas en dessous de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar car la pompe secondaire n'a pas été utilisée.

Le comportement des deux phases contenant du chrome est relativement semblable, mais [Cu-Cr-Cl] perd plus rapidement de l'eau que [Zn-Cr-Cl] au début de la mise sous vide. [Zn-Al-Cl] montre un accident gravimétrique marqué à 60 mbar. Pour les trois échantillons, la perte d'eau s'accélère notablement aux plus basses pressions.

On relève pour les trois échantillons une évolution progressive qui aboutit aux faibles pressions à une variation de masse compatible avec l'élimination de la totalité de l'eau interlamellaire (9,6%, 11,5% et 7,6% pour [Zn-Cr-Cl], [Zn-Al-Cl] et [Cu-Cr-Cl] respectivement comme il sera développé par ATG plus loin), et une partie de l'eau de constitution sans qu'un palier ait pu être caractérisé aux basses pressions. Cette perte de masse, correspondant à l'élimination des groupements OH, présente 4,3% de la totalité des OH dans [Zn-Al-Cl], et 29% dans [Cu-Cr-Cl] ce qui est en accord avec les modifications structurales précédemment observées. Pour [Zn-Cr-Cl], la perte de masse observée correspond à 15% de la totalité des groupements (OH).

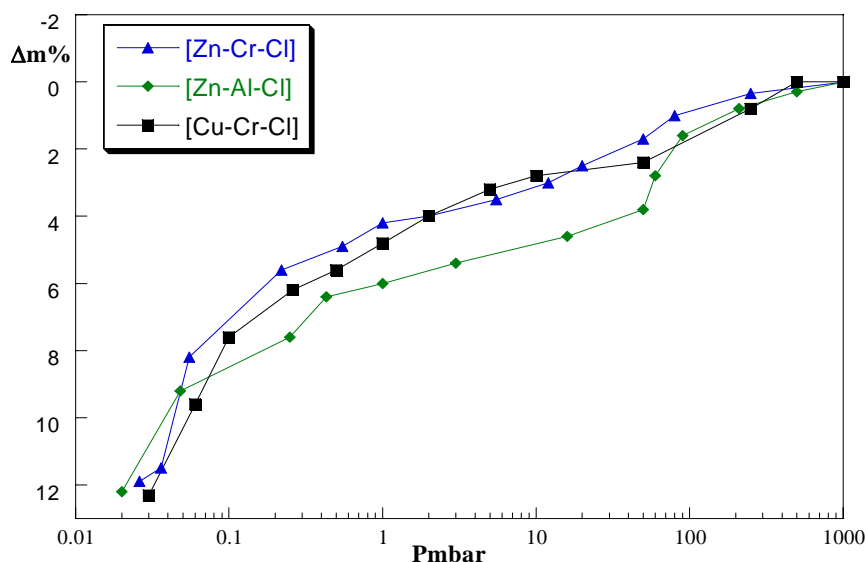


Figure 46: les pertes de masse enregistrée suite à la déshydratation des phases chlorure sous vide.

De façon surprenante, l'évolution gravimétrique observée apparaît très peu corrélée à celle des paramètres de maille (fig. 47). Ceci montre que l'effet structural des variation de la quantité d'eau interlamellaire ne peut en aucun cas se résumer à un simple effet stérique de remplissage, bien que l'incorporation de molécules d'eau aille dans le sens d'une augmentation de la distance basale. Les interactions établies par les molécules d'eau interlamellaires entre elles et avec la structure hôte, notamment par l'établissement de liaisons hydrogène apparaît ainsi jouer un rôle prépondérant par l'intermédiaire des contraintes correspondantes.

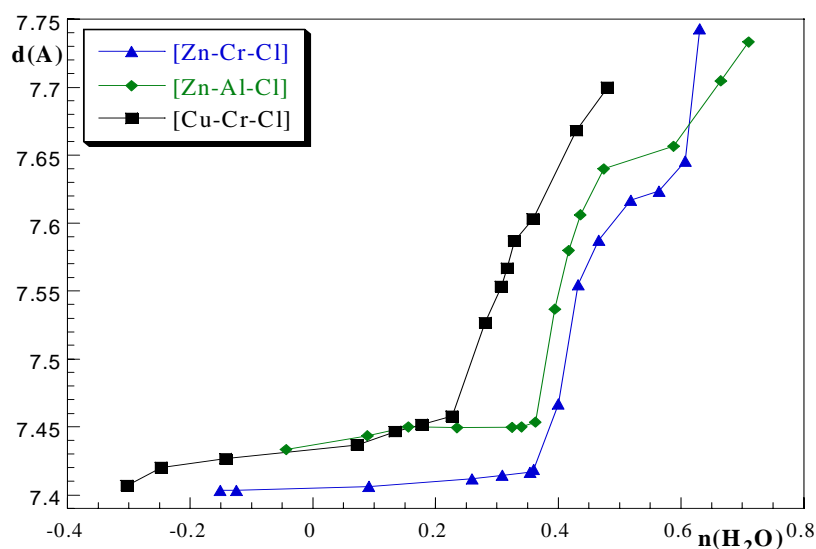


Figure 47: évolution de la distance interfoliaire en fonction du nombre de molécules d'eau éliminées (les valeurs négatives de $n(\text{H}_2\text{O})$ correspondent à la déshydroxylation de la structure).

III-2-1-b- Phase intercalée par des anions sulfates

Ainsi que vu au chapitre précédent, les HDL intercalant des sulfates présentent deux variétés qui diffèrent selon qu'elles intercalent ou non des cations interlamellaires.

Nous présentons ici les résultats de l'étude par diffraction X et par gravimétrie de ces deux variétés $[M^{II}-M^{III}-SO_4-Na]$ et $[M^{II}-M^{III}-SO_4]$ avec d voisin respectivement de 11Å et 8,9Å aux conditions ambiantes, et ce pour les matrices [Zn-Cr], [Zn-Al] et [Cu-Cr]. Cette étude est menée dans des conditions analogues à ce qui a été réalisé pour les phases chlorure précédentes.

-Phases $[M^{II}-M^{III}-SO_4-Na]$

Diffraction X

Les diffractogrammes des trois échantillons sont regroupé dans les figures 48, 49 et 50. Dans les conditions initiales, les échantillons présentent une distance interfoliaire voisine de 11Å; comme attendu, la mise sous vide provoque une diminution de cette distance. Au début de la mise sous vide, l'évolution de d est très faible; la structure initiale de type shigaïte est conservée. Une transformation structurale survient alors à 60 *mbar* pour [Zn-Cr-SO₄-Na] avec passage à une distance interfoliaire de l'ordre de 8,7Å. Pour [Zn-Al-SO₄-Na] cette transformation survient dès 120 *mbar* et pour [Cu-Cr-SO₄-Na] on a un mélange biphasé des deux phases de distance d respectives 11Å et 8,54Å. Cette transformation s'accompagne d'un changement de la séquence d'empilement de 3R à 1H et de la perte des raies de surstructure liées à la présence du cation sodium solvaté dans l'interfeuillet.

En poursuivant la mise sous vide, la structure lamellaire est conservée pour les trois échantillons et seul un léger tassement de l'empilement est observé. Entre 60 et 3.10^{-2} *mbar*, l'évolution des distances interfoliaire est: 8,7 à 8,44Å pour [Zn-Cr-SO₄-Na]; 8,79 à 8,67Å pour [Zn-Al-SO₄-Na]; 8,46 à 8,26Å pour [Cu-Cr-SO₄-Na].

Il apparaît évident que l'importante contraction s'accompagne au moins de la perte d'une partie de l'eau interfoliaire, voire de l'élimination de sulfate de sodium. Ceci sera discuté ultérieurement; notons que les diffractogrammes ne montrent pas de raies de diffraction caractéristiques de Na₂SO₄ ou de ses hydrates.

La distance intermétallique a_0 , présente une évolution modeste pour [Zn-Cr] et [Zn-Al] qui montre que les feuillets principaux sont peu perturbés par la transformation. Par contre, pour [Cu-Cr] a_0 diminue nettement lors du changement structural.

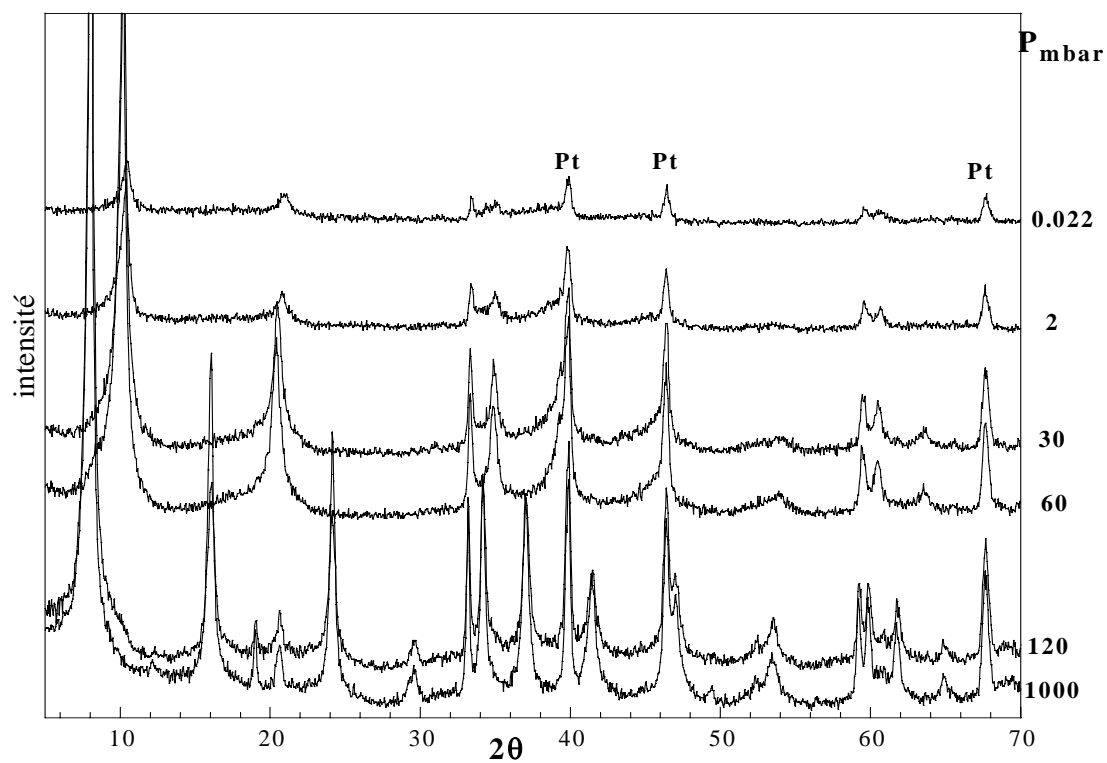


Figure 48: diffractogrammes X de [Zn-Cr-SO₄-Na] en fonction de la pression.

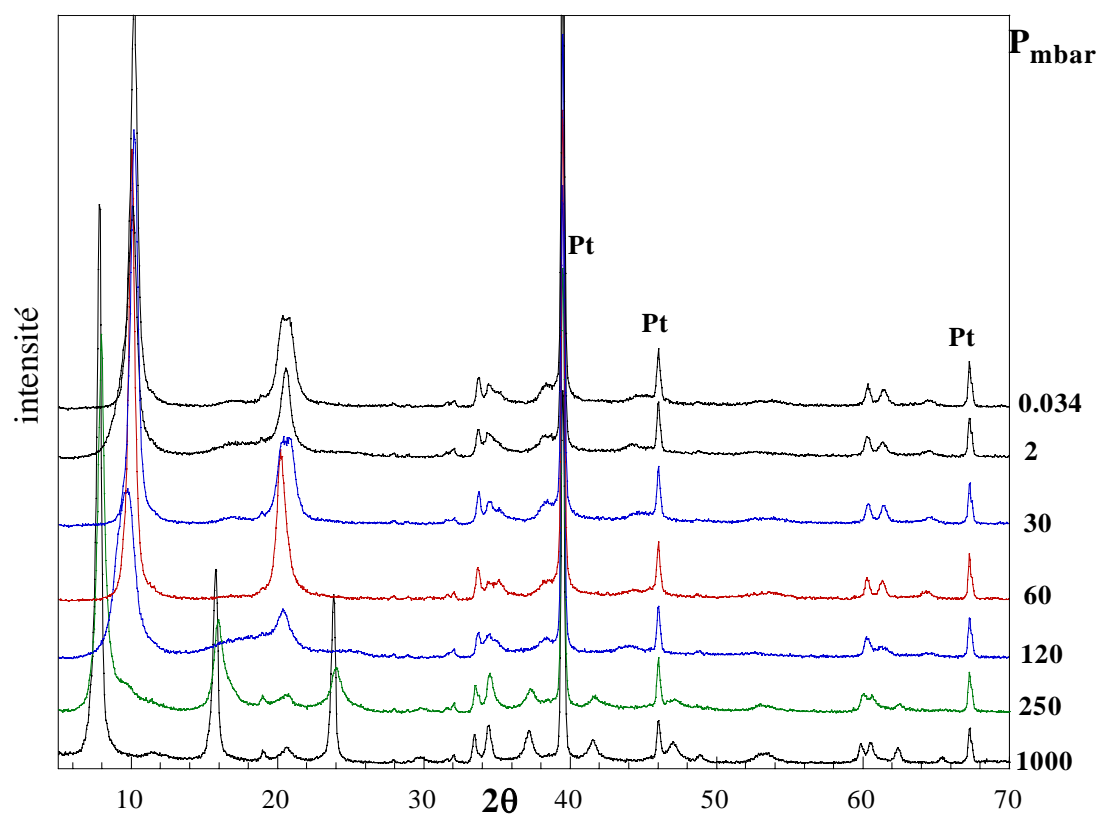


Figure 49: diffractogrammes X de $[\text{Zn-Al-SO}_4\text{-Na}]$ en fonction de la pression.

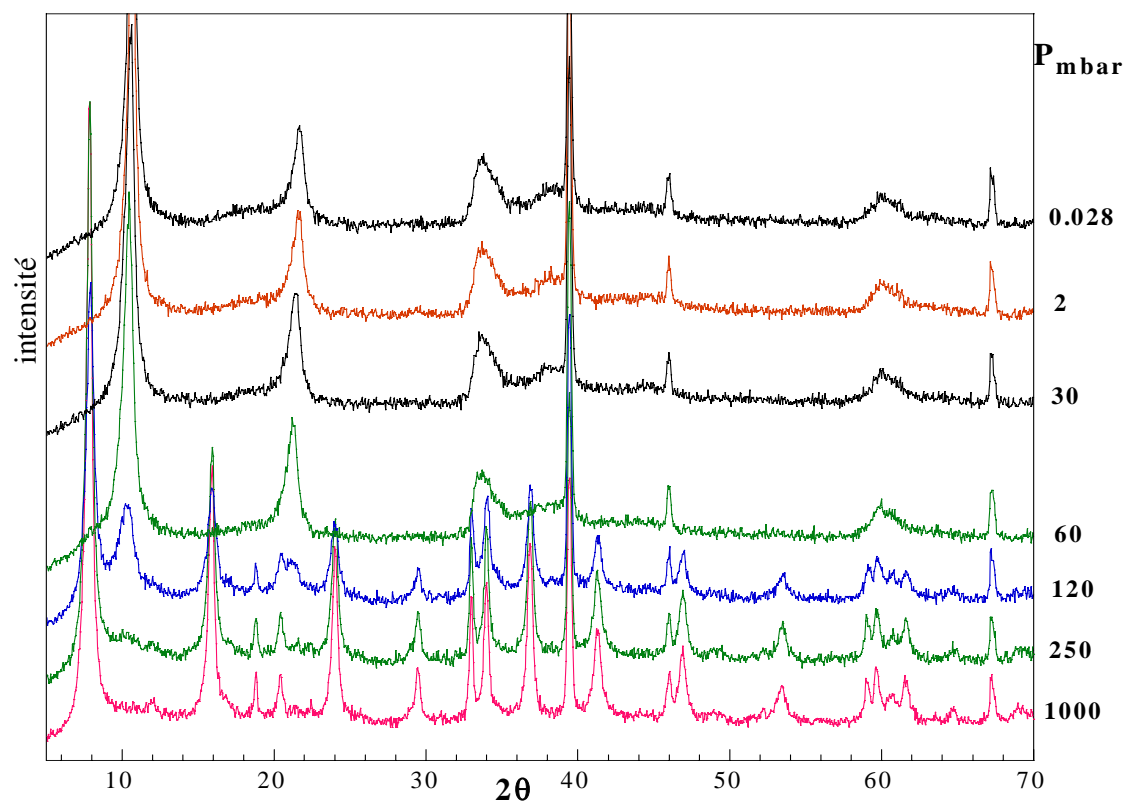


Figure 50: diffractogrammes X de $[\text{Cu-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ en fonction de la pression.

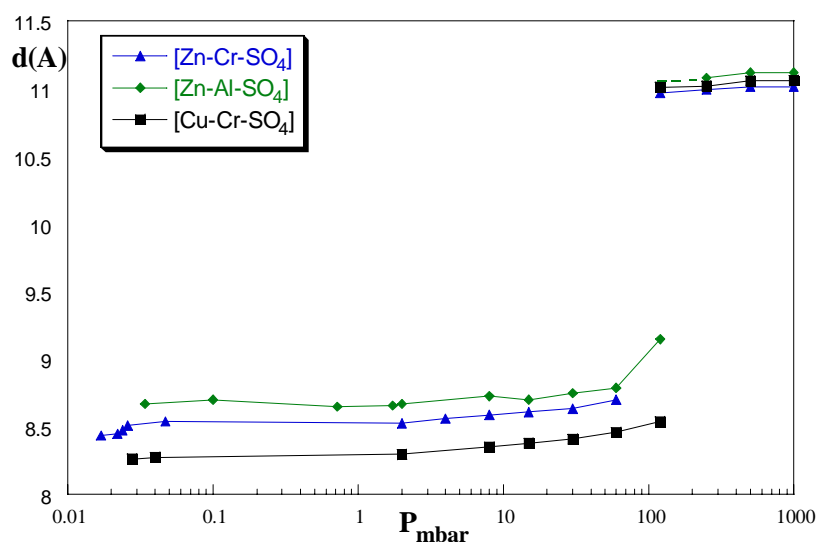


figure 51-1: distance interfoliaire

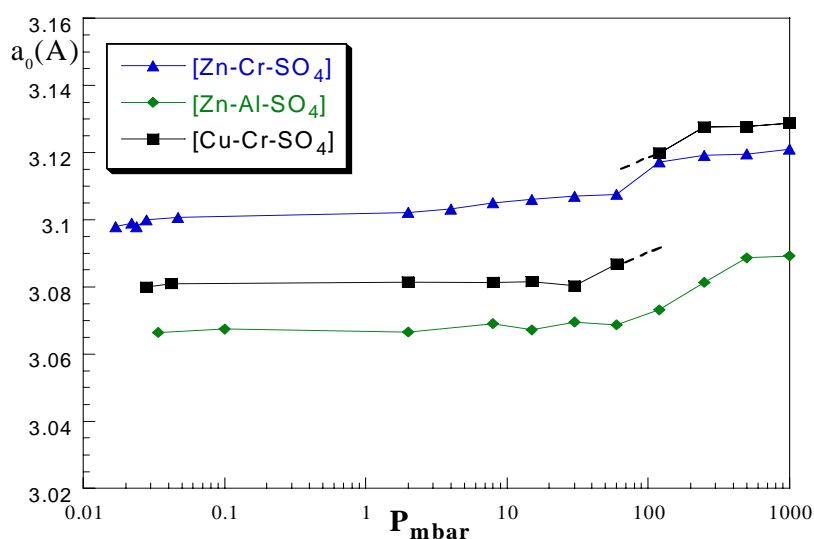


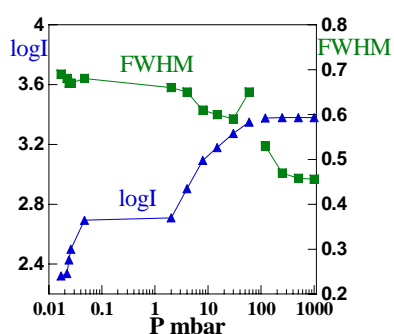
Figure 51-2 : distance intermétallique

Evolution de d et a_0 des phases sulfates en fonction de la pression.

Evolution de la qualité cristalline

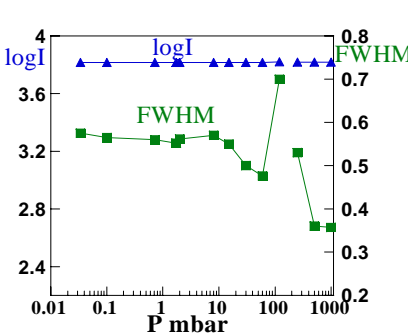
L'examen des diffractogrammes montre que la transformation structurale s'accompagne d'une forte diminution de la qualité cristalline. Nous avons choisi pour les trois échantillons d'étudier l'évolution de la première raie ($00l$) qui correspond à la distance des feuillets. Pour cette raie, l'évolution de l'intensité intégrale (I) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) est présentée en fig. 52. Une nette augmentation de la largeur de raie est observée dès le début de la mise sous vide. Cette largeur augmente encore lors de la transformation 11Å- 8,9 Å et correspond au désordre structural provoqué par le départ de l'eau interfoliaire.

L'intensité de cette raie est fortement diminuée pour la matrice [Zn-Cr-SO₄-Na], par contre dans le cas de [Zn-Al-SO₄-Na] et [Cu-Cr-SO₄-Na] l'intensité est quasiment inchangée. On note aussi que pour la phase [Cu-Cr-SO₄-Na] le vide provoque une forte désorganisation des feuillets principaux qui se manifeste sur les diffractogrammes par un élargissement considérable de la raie (110) lors de la transition (11- 8,9Å). L'évolution de la distance a_0 au moment de cette transformation est: 1,558₆ à 1,553₇Å pour [Zn-Cr-SO₄-Na]; 1,540₇ à 1,536₆Å pour [Zn-Al-SO₄-Na]; 1,559₉ à 1,543₃Å pour [Cu-Cr-SO₄-Na].



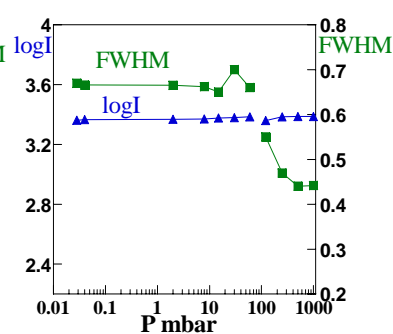
[Zn-Cr-SO₄-Na]

Figure52-1



[Zn-Al-SO₄-Na]

figure 52-2



[Cu-Cr-SO₄-Na]

figure 52-3

Evolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la deuxième raie de diffraction (00l) des phases sulfate lors de la mise sous vide.

Etude gravimétrique

Comme il avait été signalé pour les phases chlorure, l'évolution gravimétrique apparaît décorrélée de l'évolution structurale caractérisée par diffraction. En effet, alors que la transformation structurale majeure se produit entre 120 et 60 *mbar*, l'accident gravimétrique se produit principalement entre 10 et 1 *mbar* alors que entre 120 et 60 *mbar*, la masse des échantillons n'évolue pas de façon notable. Ceci amène à se poser la question de savoir pourquoi des expériences où les grandeurs thermodynamiques intensives température et pression identiques conduisent à des résultats différents. La cause est à rechercher dans le fait que les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes lors de l'étude par DRX et l'étude gravimétrique. La pression est bien mesurée avec le même dispositif, mais la géométrie de l'expérience diffère:

- Pour la DRX la masse de l'échantillon ne dépasse pas 5mg dans une enceinte d'un volume de l'ordre de 2L où la vapeur libérée diffuse aisément.

- Pour la gravimétrie, bien que le volume de la balance soit important, l'échantillon de 100mg est confiné dans un tube de verre de diamètre 15mm. Dans ces conditions, lorsque l'échantillon commence à libérer de la vapeur d'eau, il se retrouve baignant dans sa propre vapeur que la géométrie retenue empêche de se mélanger par diffusion avec l'ensemble de l'enceinte sous pression réduite. On a un phénomène analogue au "steaming" observé lors de l'activation de certains catalyseurs.

On peut donc avancer que le dispositif gravimétrique mis en œuvre et optimisé pour des mesures sous P_{H_2O} seule ne permet pas des mesures comparables à celles obtenue par DRX selon une autre géométrie. Cependant, vers les basses pressions, l'atmosphère est essentiellement constituée de vapeur d'eau dans les deux cas et les deux expériences correspondent alors à des conditions comparables.

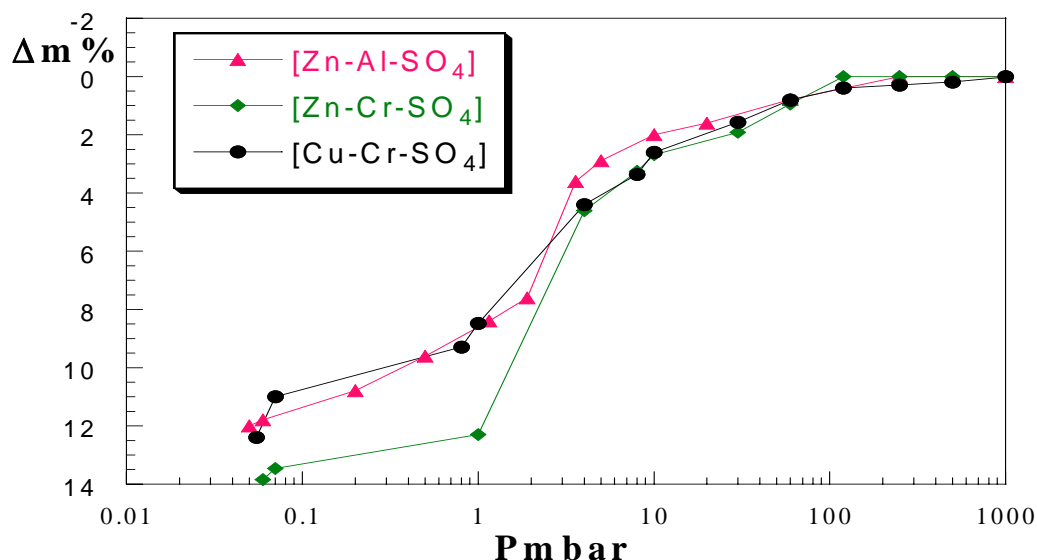


Figure 53 : les pertes de masse des phases sulfate (3R) sous vide.

Phases $[M^{II}-M^{III}-SO_4]$

Diffraction X

Les données de DRX sous vide sont reportées sur les figures 54, 55 et 56, ils montrent l'évolution des diffractogrammes X avec la pression appliquée dans la chambre. La diminution de la distance interfoliaire commence dès le début de la mise sous vide (figure 57-1). A 60 mbar, la distance interlamellaire pour $[Zn-Cr-SO_4]$ passe de 8,9 à 8,57Å, et s'accompagne d'un changement de mode d'empilement de 1H à 3R, mais la structure lamellaire est conservée. Le doublet situé vers 34° en 2θ ne peut plus être indexé en (010) et (011). Il doit

être indexé en (101) et (012). La symétrie hexagonale (1 feuillet par maille unitaire) disparaît donc au profit d'une symétrie rhomboédrique (3 feuillets par maille unitaire). Pour les deux phases [Zn-Al-SO₄] et [Cu-Cr-SO₄], la médiocre qualité cristalline ne permet pas de mettre en évidence clairement ce changement d'empilement, cependant un net changement de profil des raies (010) et (011) est observé sur les diffractogrammes à des pression inférieure à 60 *mbar*, ce qui laisse penser qu'un changement d'empilement se produit comme pour [Zn-Cr-SO₄].

La contraction de l'espace interfoliaire, continue avec une augmentation de la largeur a mi-hauteur et une diminution de l'intensité intégrale des raies tout en gardant l'aspect lamellaire de l'échantillon, et atteint des valeur de 8,23, 8,32 et 8,19 Å pour les trois matrices [Zn-Cr], [Zn-Al] et [Cu-Cr] à des pressions de 10⁻⁴ *mbar*.

Malgré une légère modification de la forme du doublet vers 60° en 2θ, la position de la raie (110) est inchangée, ce qui montre que la distance métal-métal dans le feuillet est maintenue (*figure 57-2*).

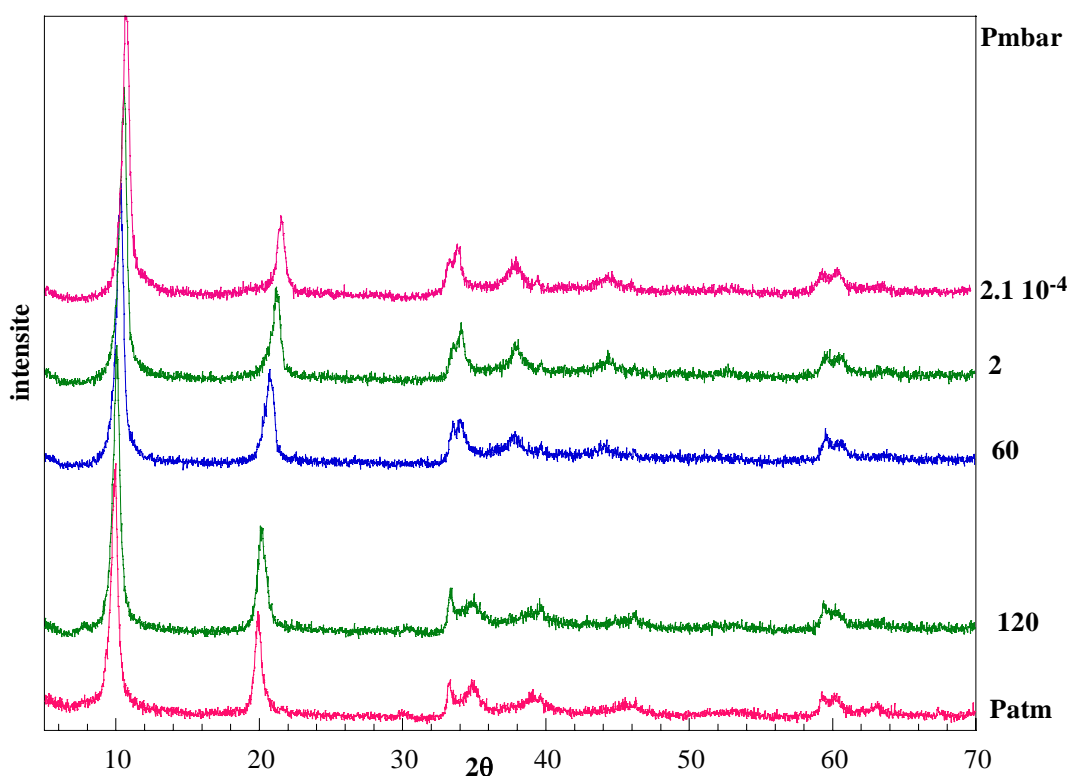


Figure 54: diffractogrammes X de la phase [Zn-Cr-SO₄] en fonction de la pression.

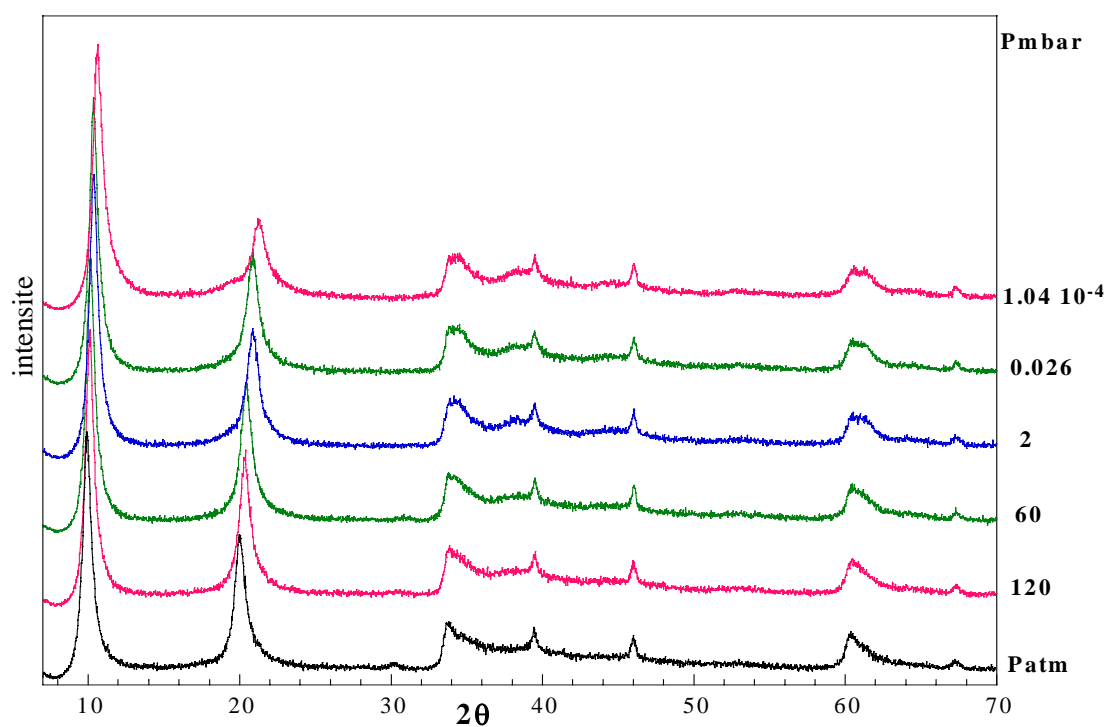


Figure 55 : diffractogrammes X de la phase $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ en fonction de la pression.

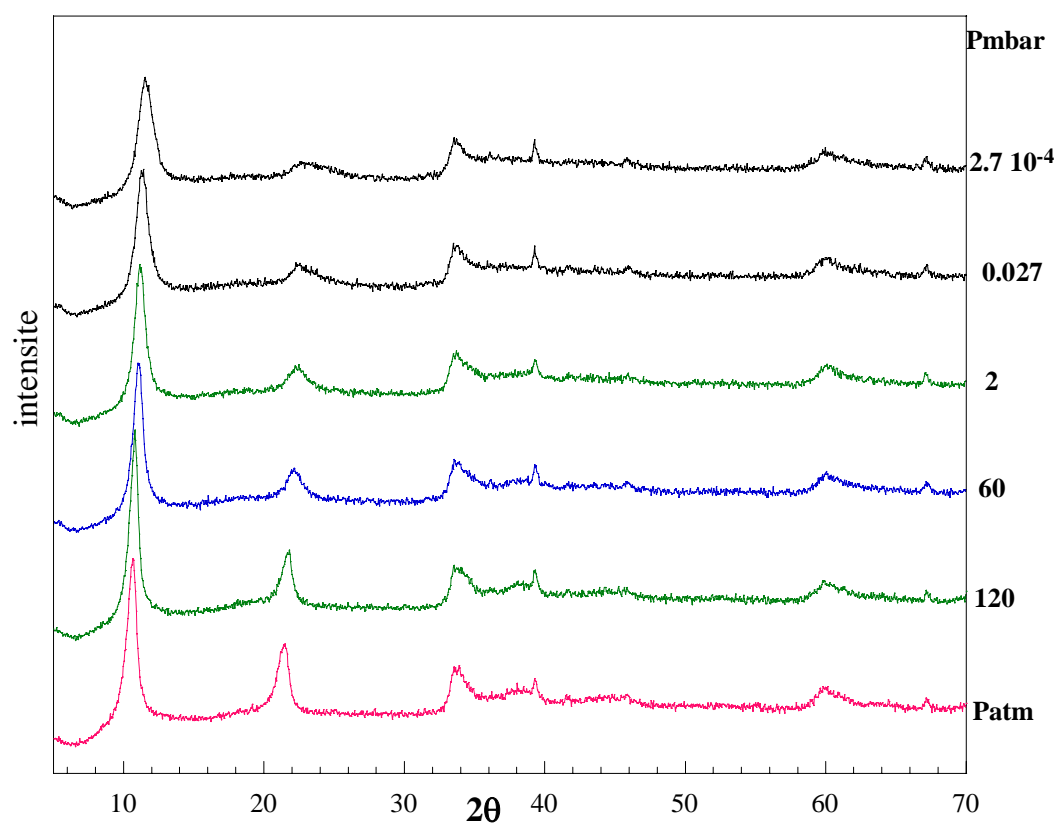


Figure 56 : diffractogrammes X de la phase $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$ en fonction de la pression.

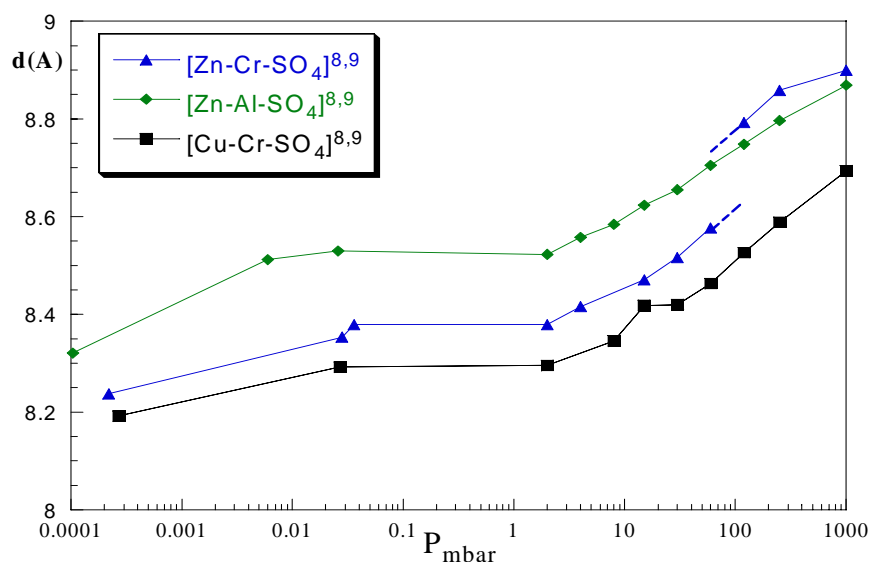


Figure 57-1

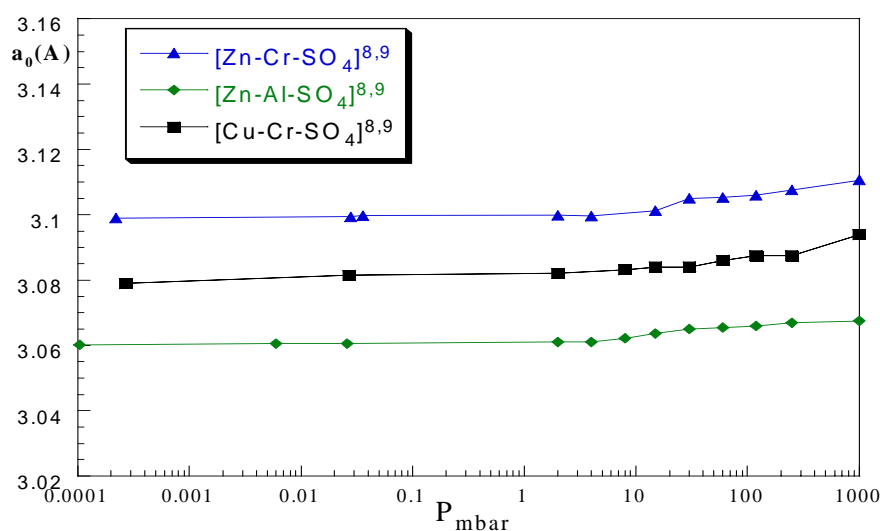


Figure 57-2

Evolution des distances interfoliaire et intermétallique des phases sulfates en fonction de la pression.

Etude gravimétrique

Nous présentons sur la figure 58 les mesures gravimétriques correspondant aux phases sulfate exemptes de sodium. Le domaine de pression est identique à celui exploré précédemment, mais les évolutions gravimétriques sont différentes de celles relevées pour les phases $[M^{II}-M^{III}-SO_4-Na]$. On attend en effet que les phases sans sodium soient moins hydratées que celles avec sodium. C'est ce qui est observé, surtout pour le système [Zn-Cr]; pour [Zn-Al] et [Cu-Cr], la différence est moins importante. Le tableau 22 regroupe les pertes de masse enregistrées pour les différentes phases.

	[Zn-Cr-SO ₄ -Na]	[Zn-Cr-SO ₄]	[Zn-Al-SO ₄ -Na]	[Zn-Al-SO ₄]	[Cu-Cr-SO ₄ -Na]	[Cu-Cr-SO ₄]
$\Delta m\%$	13,84	12,1	12	11,2	12,4	11,4

Tableau 22

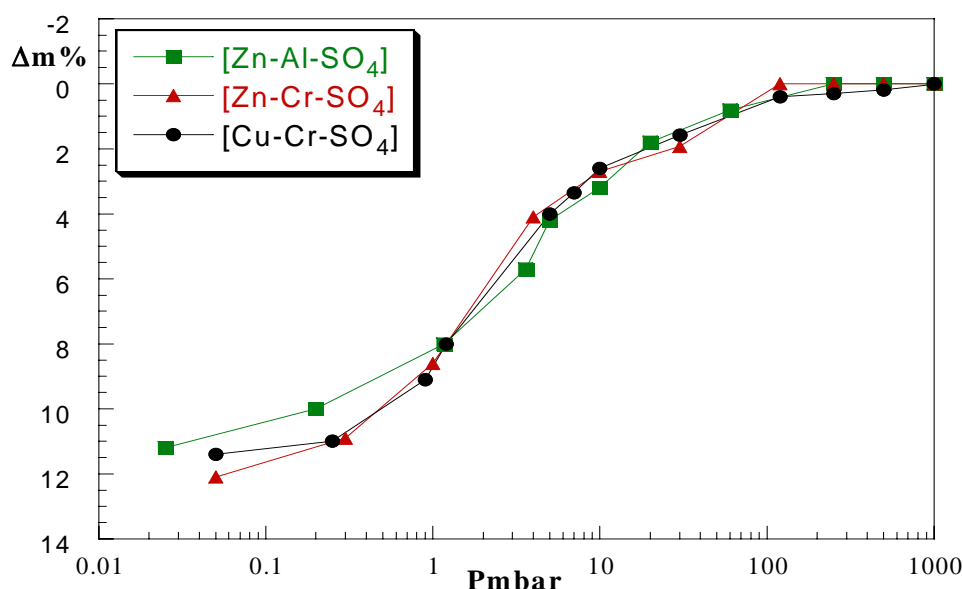


Figure 58: les pertes de masse des phases sulfate (1H) sous vide.

Discussion

Les résultats précédents montrent que la mise sous vide des phases $[M^{II}-M^{III}-SO_4-Na]$ provoque une transformation structurale qui s'accompagne de la perte des raies de surstructure liées à la présence de cations sodium solvatés dans l'interfeuillet. Les phases 8,9Å obtenues sont analogues aux $[M^{II}-M^{III}-SO_4]$ exempts du sodium, et présentent un empilement de type 1H qui est conservé tout au long de la mise sous vide. Par contre, la mise sous vide des phases $[M^{II}-M^{III}-SO_4]$ présentant un empilement 1H au début conduit à un changement d'empilement de 1H à 3R ce qui montre que la présence ou non du sodium participe aux évolutions structurales qui se produisent à la fin de la mise sous vide. En effet, la mise sous vide appliquée sur les deux phases 8,9Å issue de $[M^{II}-M^{III}-SO_4-Na]$ soit par lavage (exempt de sodium) soit par mise sous vide, n'aboutit pas au même résultat et on obtient des échantillons qui ont des distances interfoliaires voisines mais pas le même type d'empilement. Il est donc très probable qu'au moins une partie du sodium interfoliaire ne soit pas évacué à l'extérieur des microcristallites. Rappelons également qu'aucune cristallisation de sulfate de sodium n'est mise en évidence par les diffractogrammes.

III-2-2- Etude sous $P(H_2O)$ contrôlée

III-2-2-a-Introduction

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons caractériser l'évolution des HDL étudiés en fonction de la pression de vapeur d'eau à laquelle ils sont soumis. Précédemment, la grandeur contrôlée était la pression totale de l'atmosphère résiduelle lors d'une mise sous vide progressive des échantillons; ici, nous nous intéressons à la pression de l'espèce active lors des transformations à température ambiante: l'eau intercalée entre les feuillets et éventuellement l'eau de constitution de ces feuillets. Comme précédemment, ces transformations seront suivies par diffraction et par gravimétrie.

Au Laboratoire, une méthode précédemment employée était le maintien, durant un mois environ, des échantillons dans une enceinte étanche contenant de l'air à pression atmosphérique et dont l'humidité relative était contrôlée *via* une solution d'acide sulfurique¹⁷ ou P_2O_5 pour une atmosphère sèche.

Notre étude bibliographique a montré que pour les mesures *in situ* sous $P(H_2O)$ contrôlée, la méthode généralement employée reposait sur l'emploi d'un gaz vecteur inerte transportant une pression partielle de vapeur d'eau. Ce gaz est généralement obtenu par mélange de gaz inerte sec et de gaz inerte humide, lui-même obtenu par contact avec de l'eau à température connue dans une enceinte d'humidification. Par ailleurs, l'ensemble de ces dispositifs doivent être conçus de façon à éviter tout "point froid" qui provoquerait la rencontre du point de rosée ailleurs que dans l'humidificateur.

Pour ce travail, nous avons opté pour une démarche différente en considérant que les mesures de diffraction et la gravimétrie pouvaient être menées sous $P(H_2O)$ seule, sans l'entremise d'un gaz vecteur; dans ces conditions, la pression de vapeur d'eau correspond à la pression totale. Cette pression peut être générée:

- soit par la présence d'eau liquide ou de glace, dont on contrôle la température, ce qui permet de définir la pression de vapeur à l'équilibre¹⁸. C'est cette option qui a été retenue pour les mesures gravimétriques.

- soit en contrôlant la $P(H_2O)$ issue d'un réservoir d'eau liquide par l'intermédiaire d'un système de vannes et d'une jauge à vide. Cette seconde option a été retenue pour la diffraction *in situ*.

Le bénéfice attendu de cette démarche est une réponse beaucoup plus rapide des échanges de molécules d'eau entre les échantillons étudiés et l'atmosphère environnante. D'une part, la diffusion à l'état gazeux n'est pas ralentie par la présence des molécules du gaz inerte et d'autre part, l'état d'équilibre en phase gazeuse ne peut être ralenti par la formation de gradients de pressions partielles tels que ceux observés pour les mesures gravimétriques de la section précédente. Par contre, les mesures se faisant sous pression réduite, une bonne étanchéité des montages expérimentaux est requise.

Les montages expérimentaux utilisés sont des évolutions de ceux déjà présentés pour l'étude de l'évolution sous vide de phases HDL. Ils seront détaillés ci-après au moment de leur première utilisation.

III-2-2-b- étude des Phases intercalant des chlorures

Etude par diffraction

Le montage expérimental (fig. 59), dérive de celui décrit dans la section précédente par l'adjonction d'un réservoir d'eau liquide qui reste en conditions isothermes pour la durée de l'expérience. La vapeur en équilibre avec l'eau est introduite dans la chambre HTK 16 par l'intermédiaire de la vanne V_1 et d'une tubulure d'alimentation. Les vannes V_2 et V_3 permettent, comme précédemment de mettre progressivement sous vide le montage. Durant l'expérience, la jauge à vide combinée fonctionne en présence de vapeur d'eau seule sous pression réduite, ce qui ne correspond pas à ses conditions normales de fonctionnement. Un étalonnage préalable est donc nécessaire; il est décrit en annexe.

L'échantillon est tout d'abord mis en place dans la chambre sur le ruban chauffant maintenu par la suite à 25°C. Sont ensuite ouvertes, la vanne V_1 puis les vannes V_2 et V_3 de façon à abaisser progressivement la pression totale. Lorsque la pression dans le montage devient inférieure à celle du réservoir d'eau, soit environ 22,7 mbar, un flux de vapeur d'eau traverse le montage, le purgeant ainsi de l'air qu'il contenait. La vanne principale V_3 est alors

fermée, la vanne-pointeau V_1 presque fermée de façon à assurer un très faible flux de vapeur d'eau à travers le montage et la vanne-pointeau V_2 réglée de façon à abaisser la $P(\text{H}_2\text{O})$ dans le montage à sa valeur minimale de départ.

Les diffractogrammes sont ensuite réalisés de façon isobare à une série de pressions croissantes obtenues en réglant les vannes V_1 et V_2 . Entre chaque acquisition, un temps de 15 mn est alloué pour mise en équilibre de l'échantillon avec l'atmosphère ambiante. Les diffractogrammes correspondant aux trois systèmes étudiés sont présentés sur les figures 60, 61 et 62.

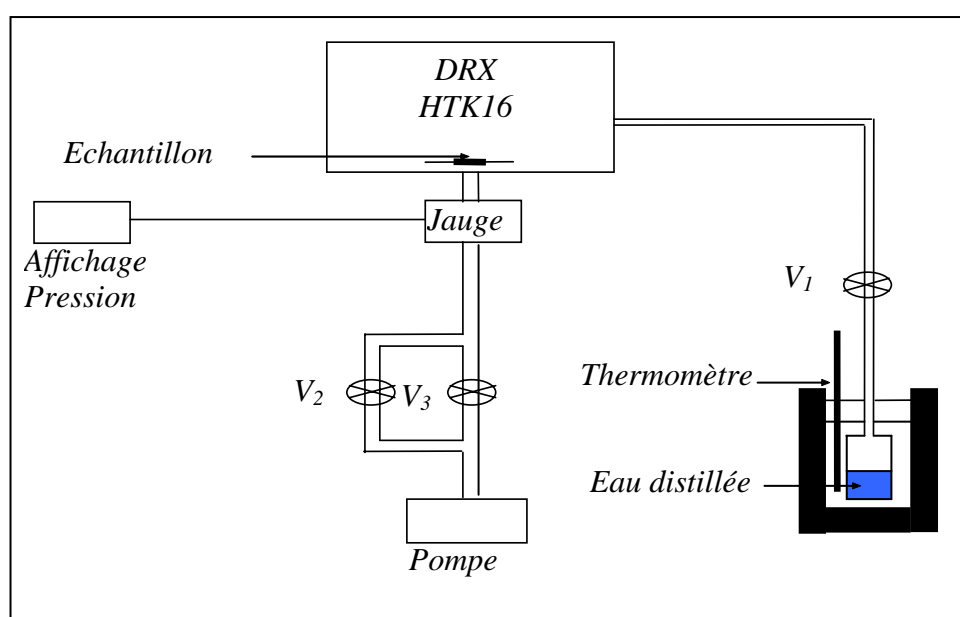


Figure 59: dispositif expérimental utilisé pour l'analyse DRX sous pression de vapeur d'eau.

En fonction de la pression de vapeur d'eau, on observe sur les diffractogrammes X (fig. 60, 61 et 62) dès le début, une augmentation continue de la distance basale, ce qui correspond à l'intercalation des molécules d'eau dans le domaine interfoliaire. Par ailleurs on remarque que l'intensité de la raie (006) vers $24^\circ 2\theta$ croît notablement avec la $P_{\text{H}_2\text{O}}$; ceci sera discuté au chapitre suivant. A faible pression de vapeur d'eau on a un changement de profil des raies de diffraction ((101), (012), (110) et (113)) par rapport aux précurseurs de départ mais aucun changement d'empilement n'est mis en évidence. Pour des pressions plus élevées ces raies reprennent leurs formes initiales; on retrouve les phases de départ.

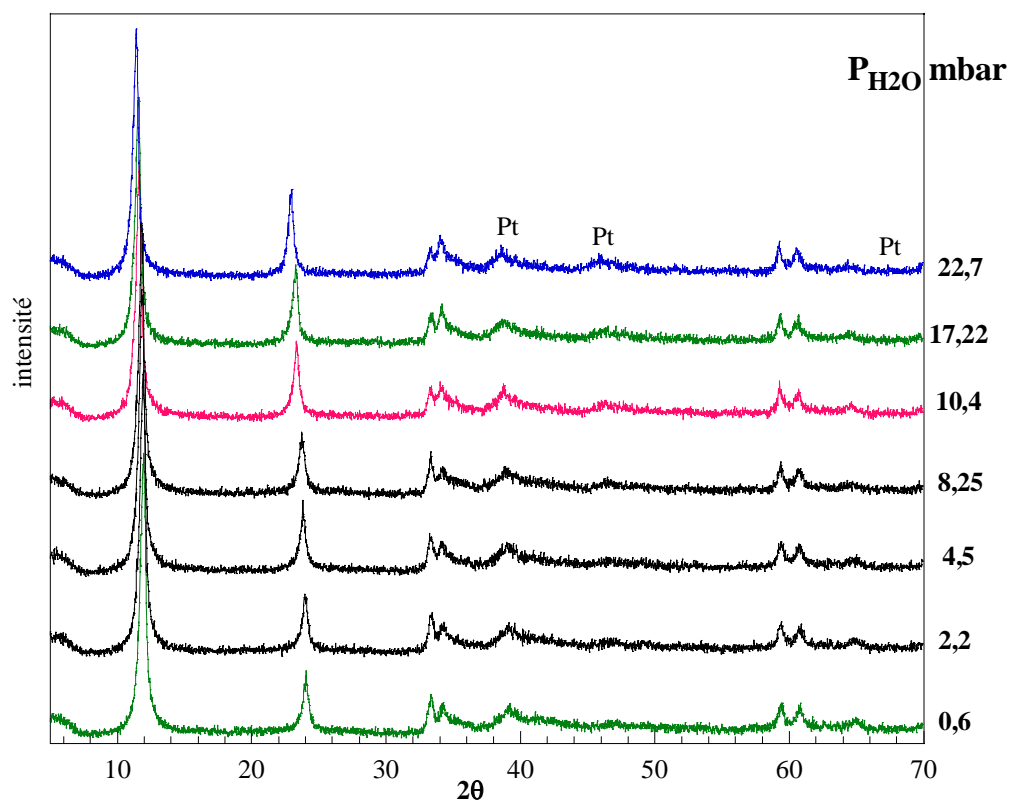


Figure 60: diffractogrammes [Zn-Cr-Cl] sous pression de vapeur d'eau croissante.

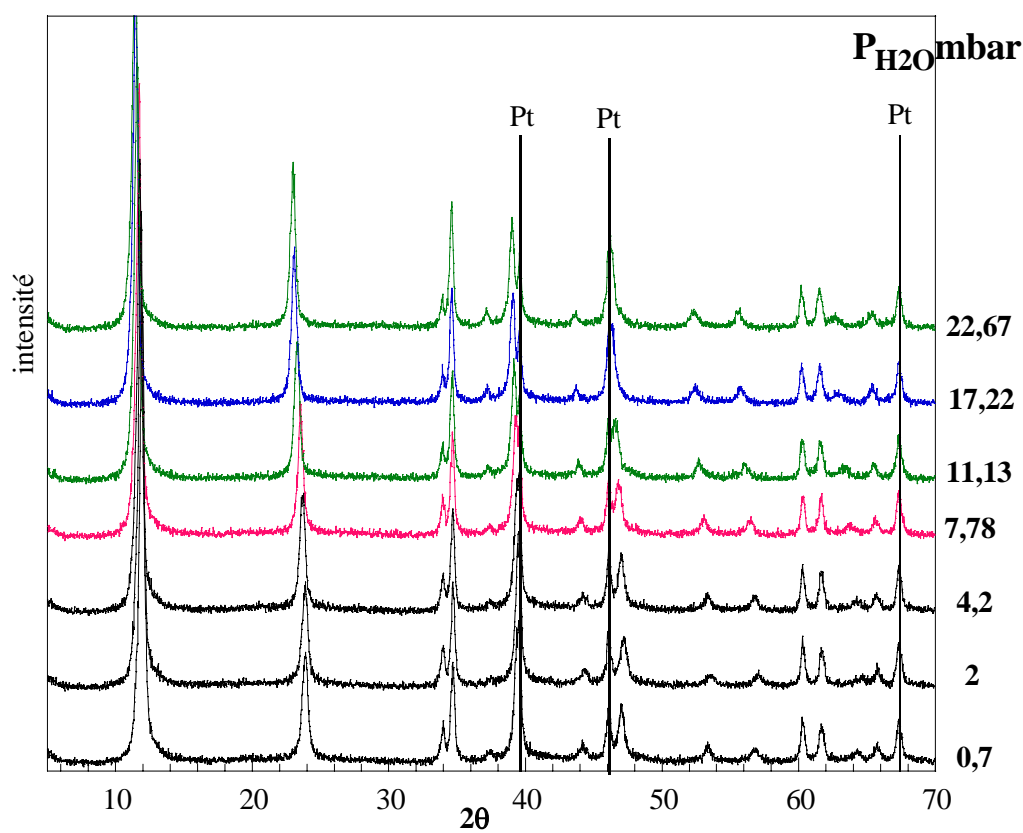


Figure 61: diffractogrammes [Zn-Al-Cl] sous pression de vapeur d'eau croissante.

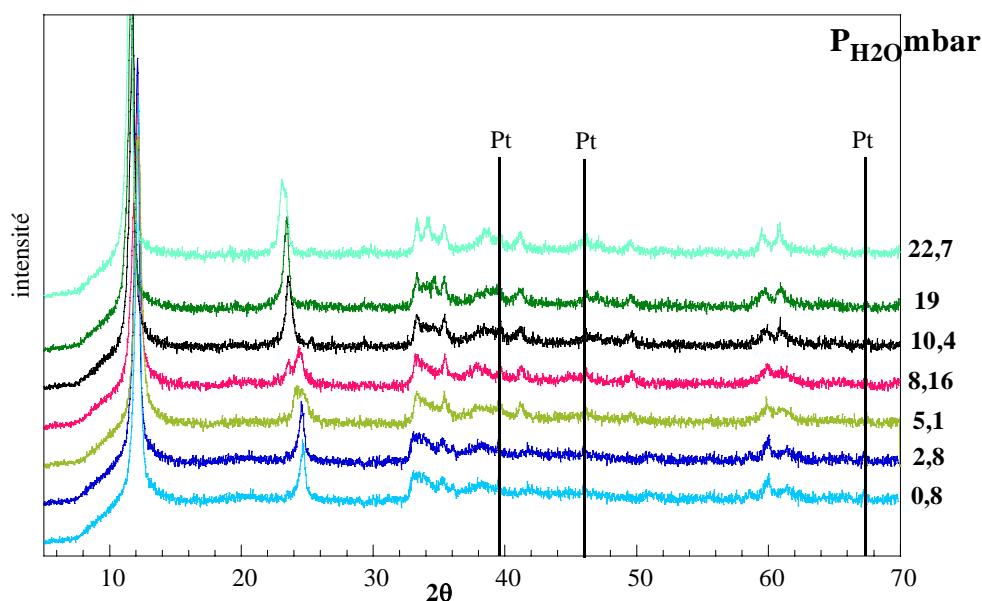


Figure 62: diffractogrammes [Cu-Cr-Cl] sous pression de vapeur d'eau croissante.

Les figures 63-1 et 63-2, présentent l'évolution des paramètres de maille en fonction de P_{H_2O} . On note une augmentation de **a** et **c** pour les trois échantillons, avec l'accroissement de la pression de vapeur d'eau. Les phases [Zn-Cr-Cl] et [Cu-Cr-Cl] présentent un saut brutal de la distance **c** entre 8 et 10 *mbar*, qui accompagne le changement de profil des raies de diffraction mentionné précédemment. Au delà de 10 *mbar*, **c** continue d'augmenter et atteint des valeurs égales aux paramètres de maille **c** des phases de départ.

Pour [Cu-Cr-Cl], on observe clairement un échantillon biphasé à 8,16 *mbar* de P_{H_2O} . Des études antérieures en absorption X¹⁹ ont montré que le système [Cu-Cr] est caractérisé par une structure des feuillets moins régulière en raison de distorsion des octaèdres autour du Cu: la coexistence des octaèdres très allongés autour du cuivre et les octaèdres moins distordus autour du Cr perturbe l'organisation structurale des hydroxyles OH; étant donné que les interaction H_2O-OH^- et $Cl-OH^-$ ne sont pas de la même force peuvent entraîner des fluctuations de position des hydroxyles. La perte (sous vide) ou la récupération (sous P_{H_2O}) de l'eau interfoliaire et le décalage des raies (*00l*) s'accompagne donc d'un dédoublement ou d'un élargissement passager, qui indique que deux phases distinctes coexistent à une pression donnée.

Le paramètre de maille **a** augmente fortement à P_{H_2O} élevée, qui s'observe sur le diffractogramme (22,7 *mbar*) par une bonne résolution des raies (101), (012), (110) et (113).

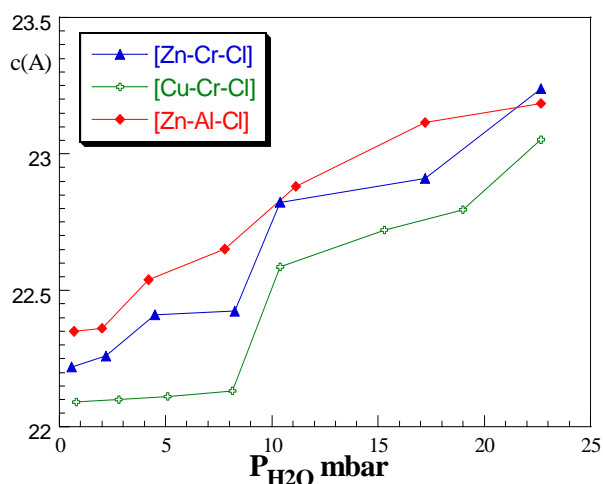


figure 63-1

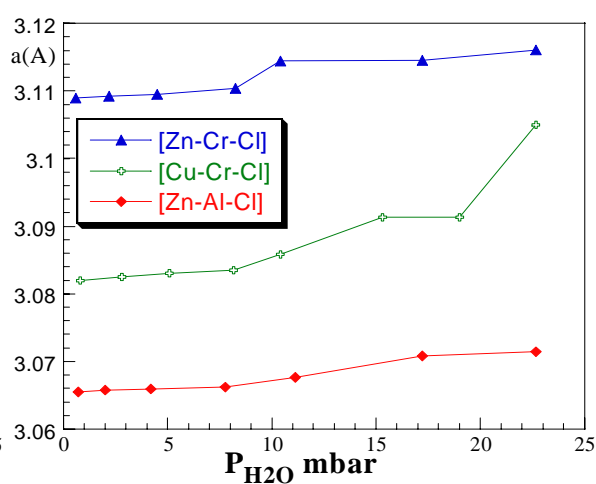


figure 63-2

Evolution de la distance interfoliaire et la distance intermétallique des trois phases en fonction de la pression de vapeur d'eau.

Etude gravimétrique

Le dispositif expérimental est le même que précédemment, avec la modification que montre la figure 64; une petite quantité d'eau au fond du tube génère la P_{H_2O} nécessaire par contrôle de sa température.

L'échantillon est comme précédemment mis en place dans le porte échantillon. La température de l'eau est contrôlée par réchauffement progressif de méthanol initialement refroidi au moyen d'azote liquide. La vanne V_1 permet la mise sous vide initiale du montage. Elle est ensuite normalement fermée durant les mesures, sauf ponctuellement pour compenser d'éventuels dégazages ou des micro-fuites.

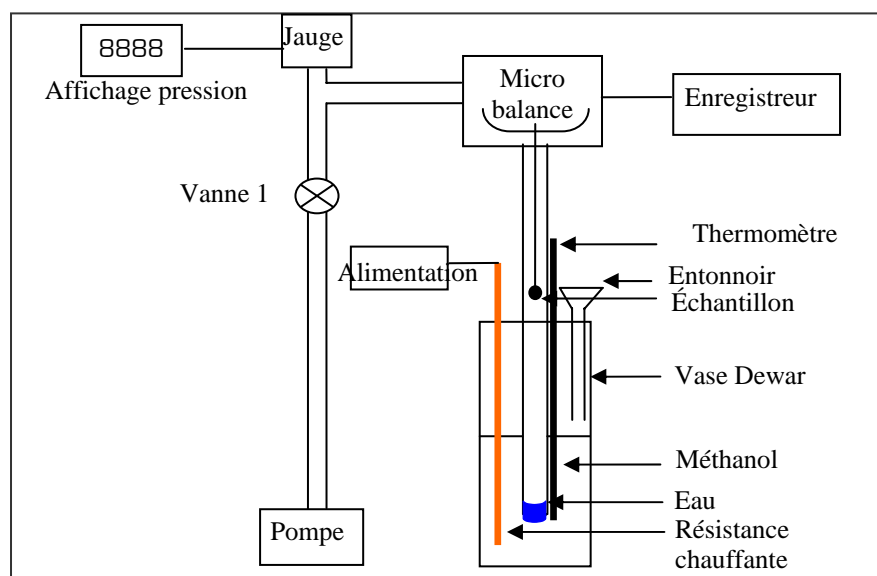


figure 64: dispositif expérimental utilisé pour l'étude gravimétrique sous pression de vapeur d'eau.

Phases chlorure

Entre chaque acquisition, correspondant à une température déterminée du méthanol, un temps de 15 mn est alloué pour mise en équilibre de l'échantillon avec la pression de vapeur d'eau. Les mesures correspondant aux trois systèmes étudiés sont présentées sur la figure 65.

Nous relevons une augmentation progressive de la masse de l'échantillon, en fonction de P_{H_2O} . Cette prise de masse correspond à l'intercalation des molécules d'eau dans le domaine interfoliaire qui conduit à l'augmentation de la distance interlamellaire montré précédemment par diffraction X.

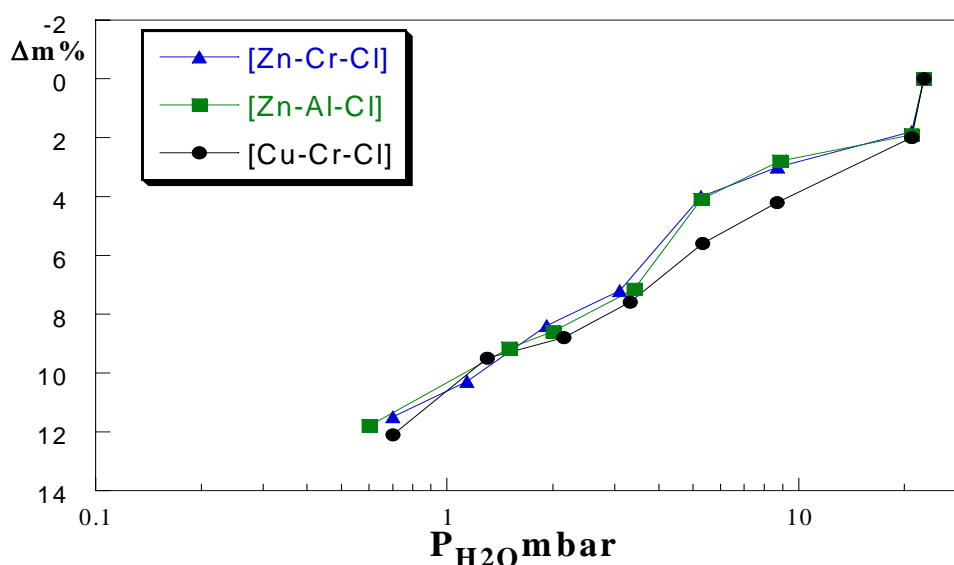


Figure 65: perte de masse des phases chlorures sous pression de vapeur d'eau.

III-2-2-c- Phases intercalant des anions sulfates

-phases $[M^{II}-M^{III}-SO_4-Na]$

Diffraction X

De la même façon que pour les phases $[M^{II}-M^{III}-Cl]$, les échantillons ont été étudiés sous pression de vapeur d'eau croissante variant de 0,7 mbar à 22,7 mbar.

Une sélection des diffractogrammes réalisés est présentée en figures 66, 67 et 68. Les résultats obtenus pour $[Zn-Cr-SO_4-Na]$ montrent que pour des P_{H_2O} faibles entre 0,7 mbar et 3,6 mbar, c'est la phase 8,9Å (1H) qui est obtenue. Entre 6,6 mbar et 22,7 mbar, la phase 11Å caractérisée par sa surstructure se reforme.

La transformation a donc lieu entre 3,6 et 6,6 *mbar* de P_{H_2O} . A 6,6 *mbar* l'épaulement de la première raie de diffraction vers $9,05^\circ$ correspond visiblement à une distance interfoliaire $d \approx 9,8\text{\AA}$ correspondant à une autre phase apparaissant de façon fugitive aux alentours de la transformation. Nous n'avons à ce jour pas été en mesure d'isoler cette phase qui correspondrait à une nouvelle variété dans les systèmes HDL sulfate.

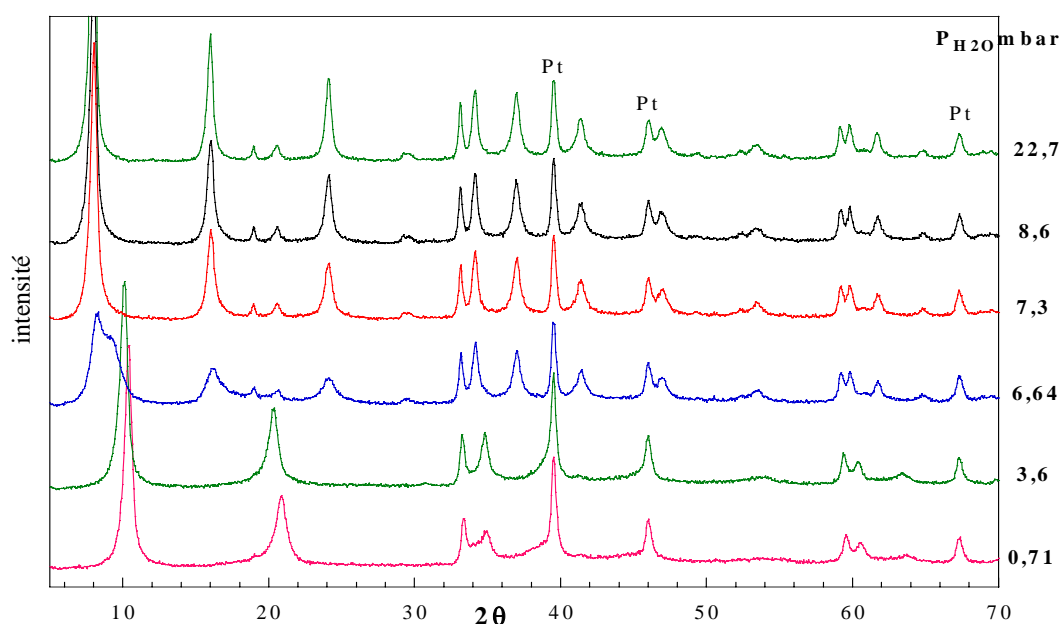


Figure 66: diffractogrammes X de $[Zn-Cr-SO_4-Na]$ en fonction de P_{H_2O} .

Pour $[Zn-Al-SO_4-Na]$, la phase $8,9\text{\AA}$ est obtenue comme précédemment pour $[Zn-Cr-SO_4-Na]$ à faible pression de vapeur d'eau. A 4 *mbar* l'imminence de la formation de la phase 11\AA est marquée par un considérable élargissement de la première raie de diffraction qui pourrait correspondre à la phase "fugitive" citée pour $[Zn-Cr]$ et bien que la première raie (003) de la phase 11\AA ne soit pas relevée, les bosses à 16° et 25° (2θ) correspondent probablement à l'émergence des raies (006).et (009) de cette phase. A une pression de 5 *mbar* on a l'apparition des raies de surstructure et la distance interfoliaire remonte à $10,8\text{\AA}$. Pour des pressions de vapeur d'eau élevées, la phase obtenue est identique à la phase de départ (11\AA).

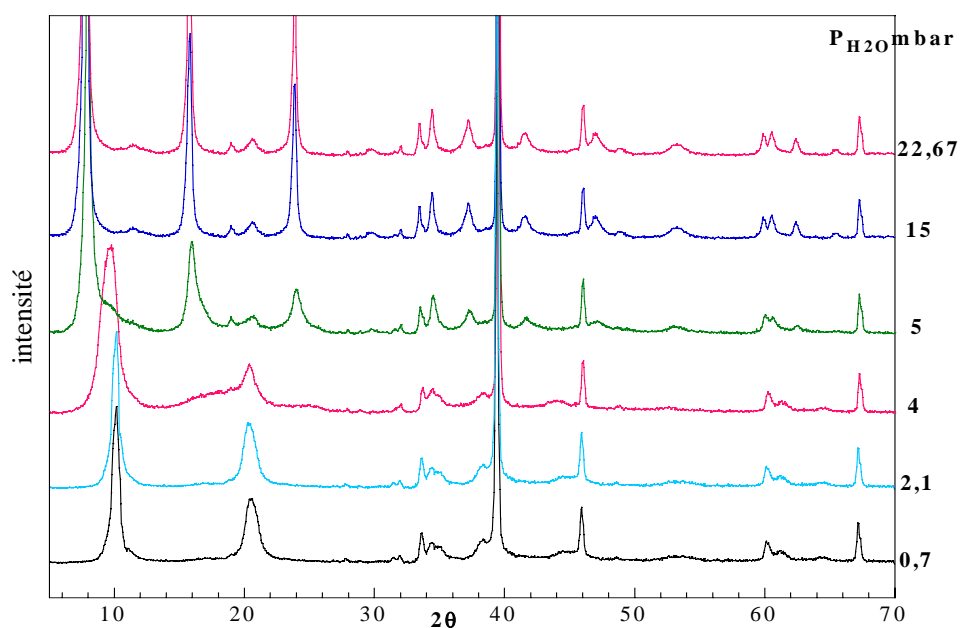


Figure 67: diffractogrammes X de $[\text{Zn-Al-SO}_4\text{-Na}]$ en fonction de $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

De même la matrice $[\text{Cu-Cr-SO}_4\text{-Na}]$, a révélé la présence de la phase hexagonale $8,9\text{\AA}$ à de faibles pressions de vapeur d'eau (entre $0,75$ et $3,7\text{ mbar}$). A 5 mbar , commence la transformation vers la phase 11\AA qui se manifeste par l'apparition d'un produit biphasé. Au-delà de cette pression, c'est la phase 11\AA qui se reforme avec toutes les raies caractéristiques.

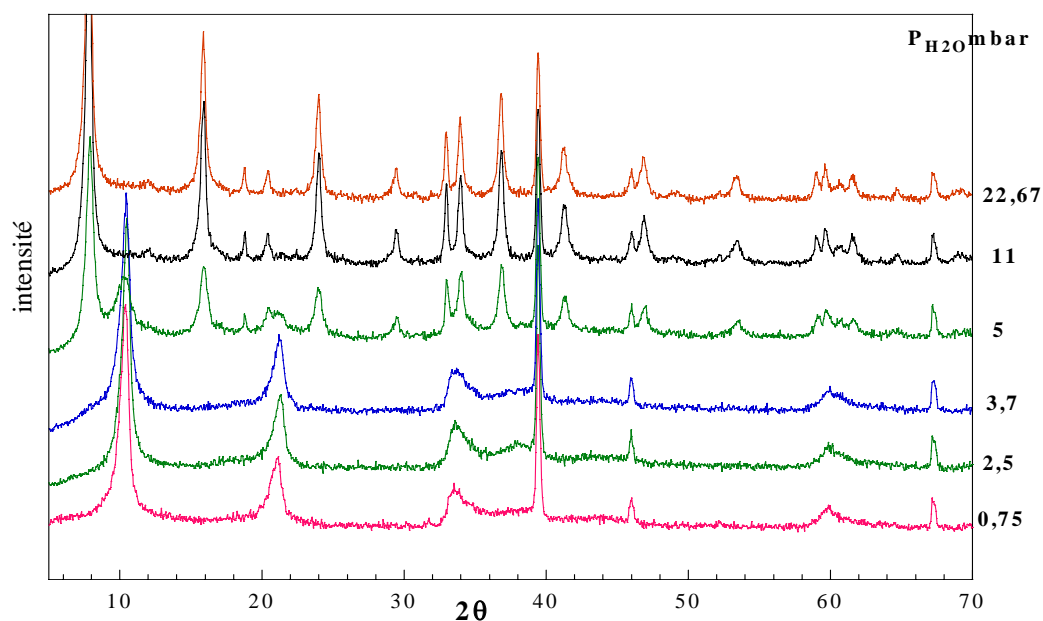


Figure 68: diffractogrammes X de $[\text{Cu-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ en fonction de $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

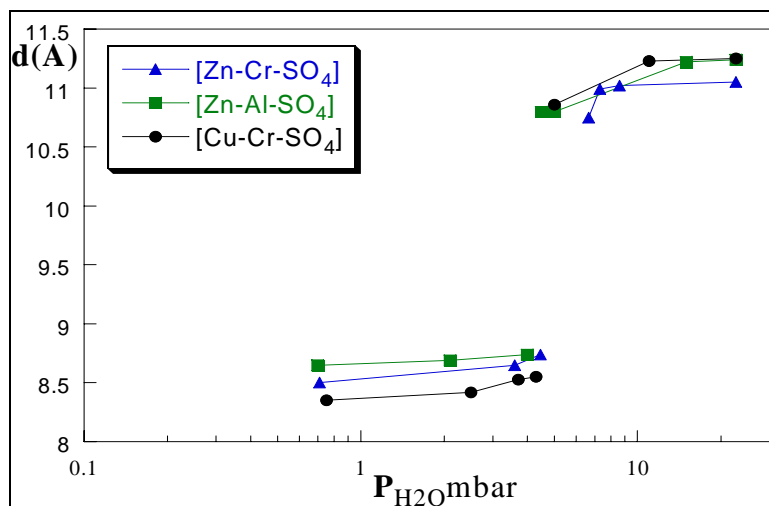


figure 69-1: distance interfoliaire

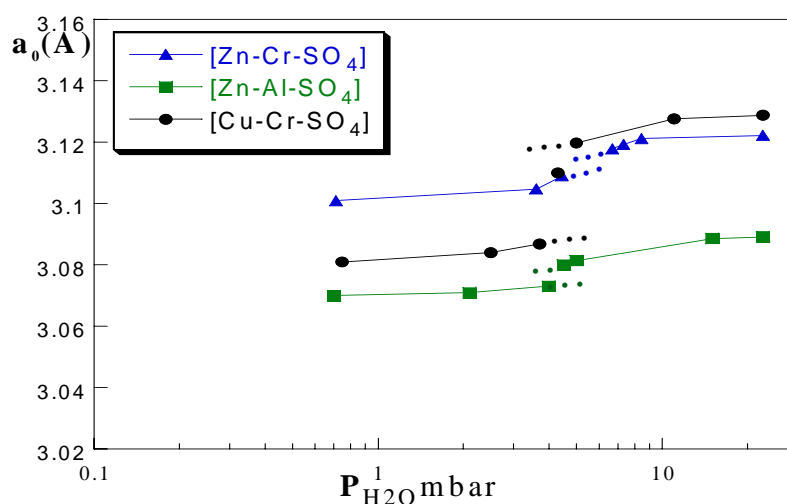


figure 69-2 : distance intermétallique

Evolution de d et a_0 des phases sulfates en fonction de la pression de vapeur d'eau.

Etude gravimétrique

La figure 70 regroupe les résultats relatifs à l'étude gravimétrique des phases 11Å. Il montre une faible reprise de masse au début de l'hydratation, et à des pressions de vapeur d'eau élevées, la masse des échantillons augmente rapidement.

Pour [Zn-Cr-SO₄-Na], la masse de l'échantillon augmente progressivement aux faibles pressions de vapeur d'eau, et entre 5 mbar et 7 mbar on enregistre une prise de masse très rapide qui se fait dans l'intervalle des pressions correspondant à la transition (8,9Å- 11Å) observée précédemment par diffraction X.

Entre 0,6 et 1,5 mbar, la masse de [Cu-Cr-SO₄-Na], ne varie quasiment pas et au-delà de cette pression, elle commence à augmenter progressivement jusqu'à 5 mbar qui correspond

en diffraction à la présence d'un produit biphasé. C'est le début de la transformation qui se manifeste ici par un accroissement rapide de la masse jusqu'à 12 *mbar*.

L'augmentation de masse de [Zn-Al-SO₄-Na] débute à partir de 4 *mbar*, ce qui correspond au début de transformation (8,9-11 Å) évoqué précédemment par diffraction X.

Le dispositif permettant ici de suivre l'évolution gravimétrique des échantillons est donc cohérent avec les mesures de diffraction. La variation de masse relevée correspond à une perte voisine de 0,9 molécule d'eau interfoliaire par groupement M(OH)₂.

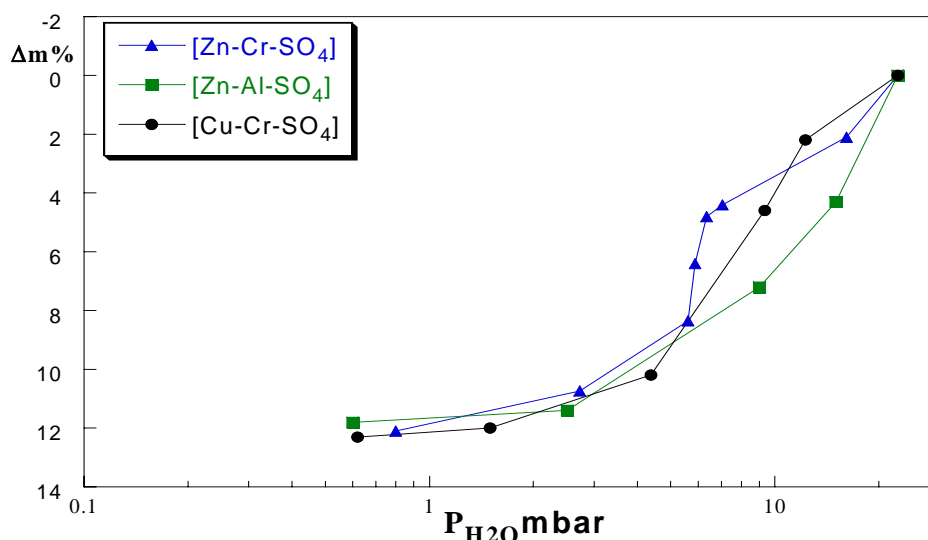


Figure 70: perte de masse des phases [M^{II}-M^{III}-SO₄-Na] sous P_{H2O}.

-Phases [M^{II}-M^{III}-SO₄]

Diffraction X

Les diffractogrammes X obtenus sous P_{H2O} de [Zn-Cr-SO₄], sont représenté dans la figure 71.

L'accroissement de la pression de vapeur d'eau permet progressivement de retrouver la distance interlamellaire de la phase initiale, ce qui suggère une réintercalation effective des molécules d'eau dans l'espace interfeuille.

Entre 0,8 et 14,4 *mbar*, les diffractogrammes X s'indexent en symétrie rhomboédrique (3R), et à la pression la plus élevée compatible avec l'absence de formation de rosée dans l'enceinte de diffraction (22,7 *mbar*) on obtient à nouveau la phase hexagonale initiale (1H) qui se forme sans aucune perte de cristallinité.

Sous cette pression maximale de vapeur d'eau, l'échantillon [Zn-Cr-SO₄] continue à évoluer avec l'apparition d'une nouvelle phase également de symétrie (1H), avec une distance basale de 10,73 Å; cette transformation est complète en deux heures. Après une heure à 22,7

mbar, le système est en cours d'évolution; la phase 10,7Å est majoritairement présente alors que la phase à 8,9Å n'a pas totalement disparu comme le montre la persistance de sa seconde raie (00*l*). De la même façon que précédemment pour les phases contenant du sodium, un pic de diffraction à $9,3^\circ 2\theta$ correspondant à une distance interfoliaire de 9,4Å semble signer l'apparition fugitive d'une phase de distance intermédiaire. La présence de ces étapes intermédiaires montre clairement que la transformation structurale correspond à une réorganisation complète de l'espace interlamellaire et pas à un processus progressif de gonflement.

La phase hexagonale à 10,73Å obtenue après deux heures de traitement à $P_{H_2O}=22,7$ *mbar*, se transforme à nouveau en quelque heures en phase initiale (1H) 8,9 Å si elle est soumise aux conditions ambiantes de température et d'hygrométrie.

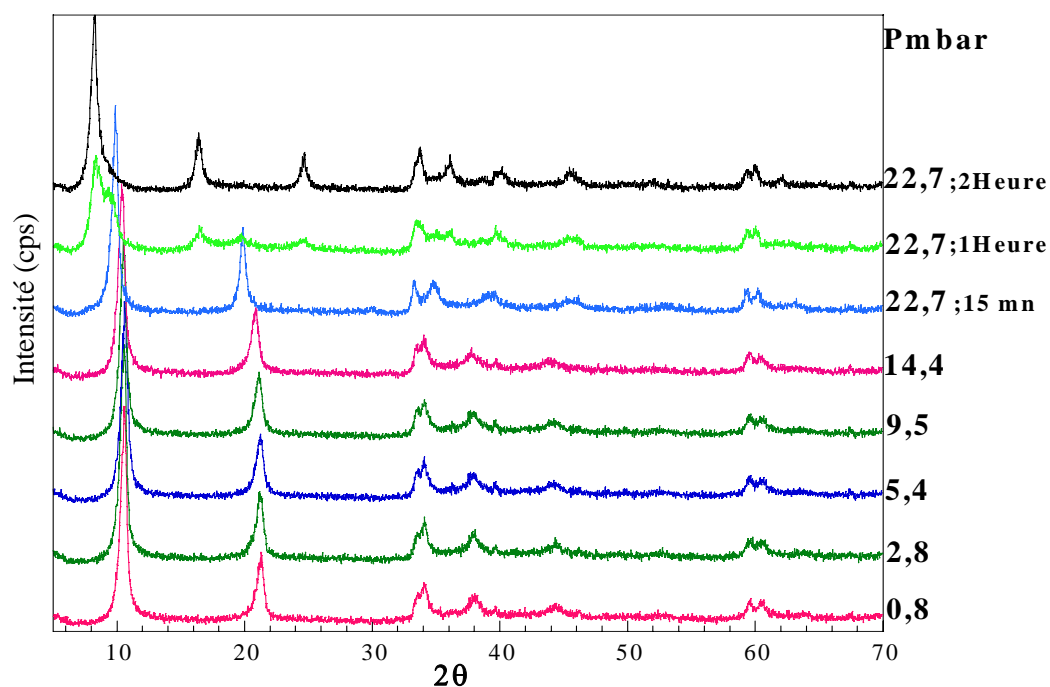


Figure 71: diffractogrammes X de $[Zn-Cr-SO_4]$ en fonction de P_{H_2O} .

Pour les phases $[Zn-Al-SO_4]$ et $[Cu-Cr-SO_4]$, les diffractogrammes X obtenus sous P_{H_2O} sont représenté dans les figures 72 et 73.

L'augmentation de la pression de vapeur d'eau conduit progressivement à l'accroissement de la distance interfoliaire (fig 74) et de retrouver la distance interlamellaire de la phase initiale à la pression maximale de 22,7 *mbar*. Le prolongement du traitement de ces deux phases sous une pression de vapeur d'eau élevée ne donne pas de produits plus hydratés comme dans le

cas de $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$. La distance interfoliaire ne dépasse pas 9,11 Å pour $[\text{Zn-Al-SO}_4]$, et 8,96 Å pour $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$.

En raison de la cristallinité médiocre de ces deux phases, il est difficile de mettre en évidence le changement du mode d'empilement en fonction de la pression de vapeur d'eau, mais la modification du profil des raies à des pression supérieure à 17 mbar correspond probablement au passage de l'empilement 3R à 1H comme dans le cas de $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$.

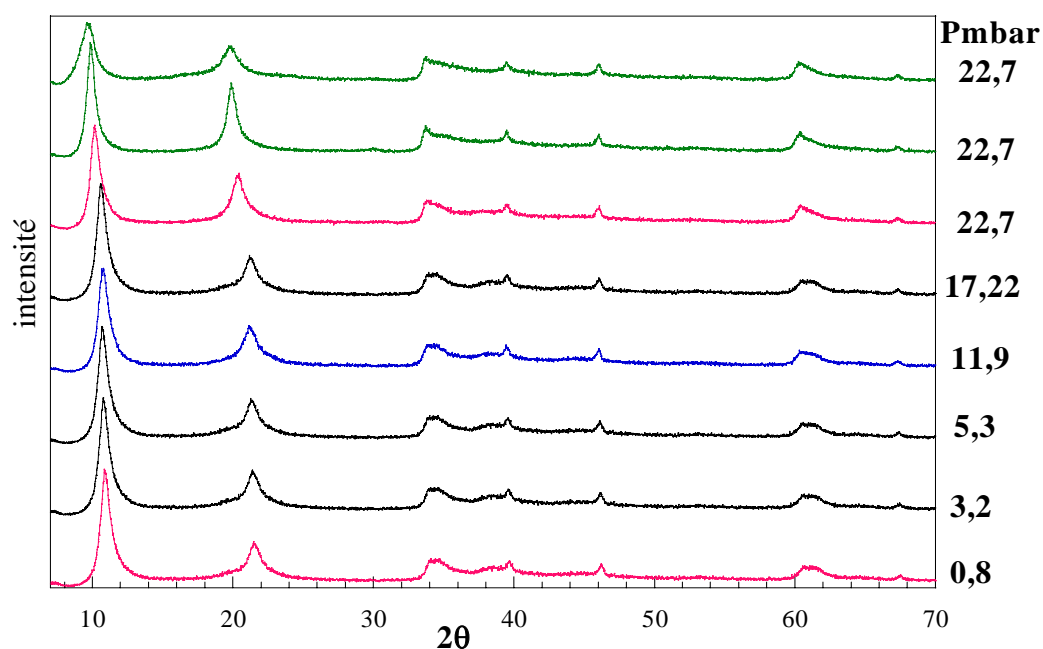


Figure 72 : diffractogrammes X $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ en fonction de $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

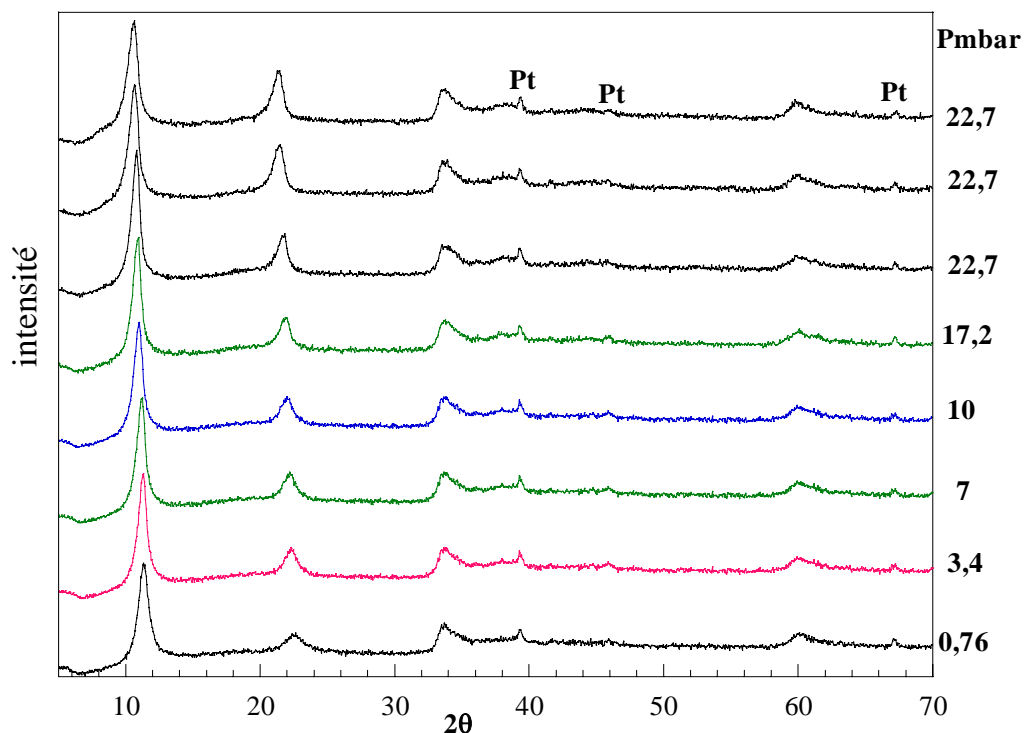


Figure 73 : diffractogrammes X de $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$ en fonction de $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

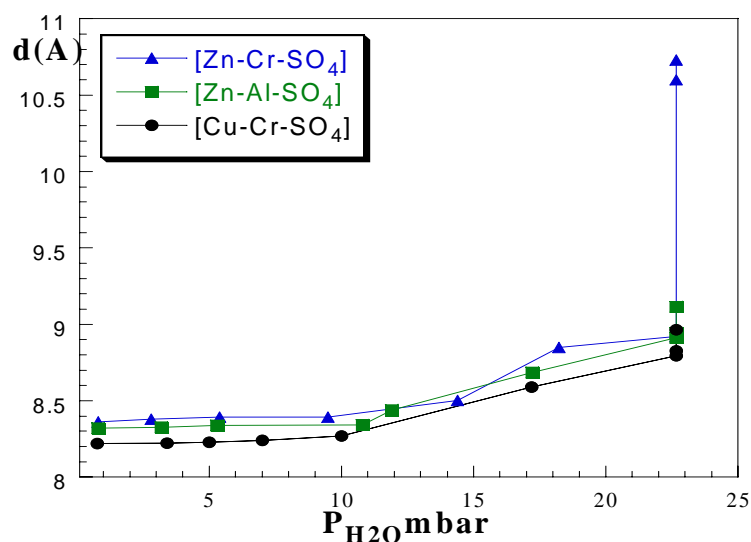


figure 74-1

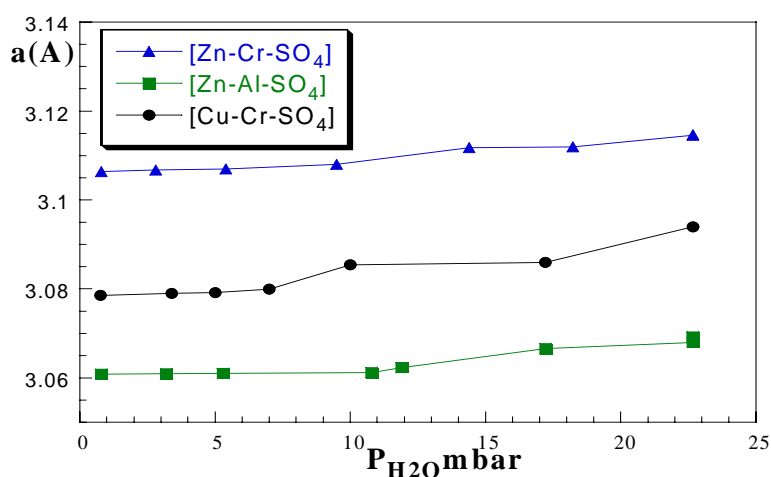


figure 74-2

Évolution des paramètres de maille en fonction de P_{H_2O} .

Etude gravimétrique

Nous présentons sur la figure 75, les courbes gravimétriques relatives à la réhydratation des composés intercalant des ions sulfate. Leur allure générale est semblable à celles reportées pour les composés intercalant le sodium. La différence se manifeste par une reprise de masse dès le début de la réhydratation, contrairement aux phases 11Å contenant du sodium. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que le transfert de matière compense ce qui était perdu aux basses P_{H_2O} . Un traitement prolongé sous pression de vapeur d'eau permet d'avoir une reprise de masse supplémentaire, ce qui explique l'obtention des distances interfoliaire plus grandes que celle des phases de départ.

La forte augmentation de **d** dans le cas de $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ est probablement due à l'intercalation d'une deuxième couche de molécules d'eau.

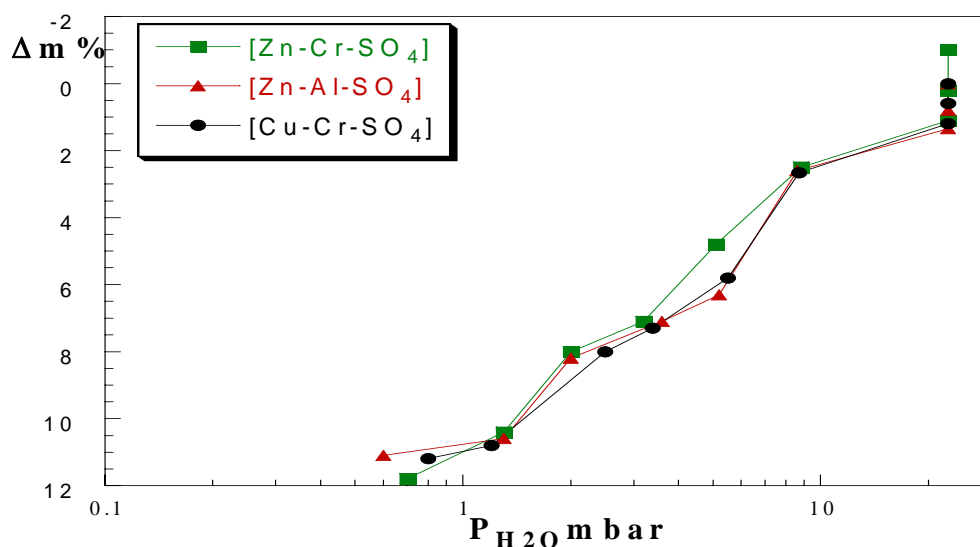


figure 75: la perte de masse sous pression de vapeur d'eau des phases sulfates empilement 1H.

III-3- Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, les composés étudiés sous vide présentent une évolution structurale progressive marquée, en fonction de la pression.

La diffraction X montre dans le cas des phases chlorure que, le paramètre **c** subit en particulier une décroissance caractéristique du départ des molécules d'eau interlamellaire. La distance intermétallique **a** montre une très faible variation pour $[\text{Zn-Cr-Cl}]$ et $[\text{Zn-Al-Cl}]$ ce qui montre la conservation en l'état des feuillets $\text{M}(\text{OH})_2$. Par contre $[\text{Cu-Cr-Cl}]$ dévoile une évolution plus importante, fortement corrélée à l'évolution de **d**.

Dans le cas des composés intercalant des anions sulfates, l'élimination des molécules d'eau, a pour conséquence de provoquer une modification de la séquence d'empilement de 3R à 1H dans le cas des phases rhomboédriques (11\AA) ou de 1H à 3R pour les phases hexagonales obtenues par lavage ($8,9\text{\AA}$). Cette transformation est probablement due à la disposition particulière des ions sulfates imposés par leurs liaisons aux feuillets après le départ des molécules d'eau insérées.

La mise sous vide appliquée sur les deux phases $8,9\text{\AA}$ issues de $[\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{SO}_4-\text{Na}]$ soit par lavage (exempt de sodium) soit par mise sous vide, n'aboutit pas au même résultat et on obtient des échantillons qui ont des distances interfoliaires voisines mais pas le même type

d'empilement. Il est donc très probable qu'au moins une partie du sodium interfoliaire ne soit pas évacué à l'extérieur des microcristallites.

L'étude gravimétrique sous vide a révélé une perte de masse correspondant à la totalité de l'eau interfoliaire et une partie de l'eau de constitution dans le cas des phases chlorure. Par contre dans le cas des phases sulfate seulement la majorité de l'eau interfoliaire a été perdue. Cette évolution gravimétrique est décorrélée de l'évolution structurale caractérisée par diffraction. Ceci est due aux conditions expérimentales qui ne sont pas les mêmes lors de l'étude par DRX et l'étude gravimétrique.

La structure des phases HDL semble fortement dépendante de la pression de vapeur d'eau, et l'étude que nous avons entreprise dans la seconde partie sous P_{H_2O} met en évidence plusieurs modifications structurales des phases initiales.

L'évolution structurale des phases chlorures en fonction de P_{H_2O} , s'observe sur les diffractogrammes X, par une augmentation continue de la distance basale, ce qui correspond à l'intercalation des molécules d'eau dans le domaine interfoliaire. A faible pression de vapeur d'eau on a un changement de profil des raies de diffraction ((101), (012), (110) et (113)) par rapport aux précurseurs de départ mais aucun changement d'empilement n'est mis en évidence. Pour des pressions plus élevées ces raies reprennent leurs formes initiales; on retrouve les phases de départ.

La phase [Cu-Cr-Cl], se distingue par un dédoublement passager de la raie (006), qui indique que deux phases distinctes coexistent à une pression donnée. Ceci est probablement dû aux irrégularités des feuillettes en raison de la distorsion des octaèdres autour du Cu (EXAFS), qui perturbe l'organisation structurale des hydroxyles OH.

A faible pression de vapeur d'eau, les systèmes $[M^{II}-M^{III}-SO_4-Na]$ perdent toutes les raies de surstructure et se transforment en phases $8,9\text{\AA}$ (1H). L'accroissement de P_{H_2O} est marquée par un considérable élargissement de la première raie de diffraction dans le cas de [Zn-AL] ou par un dédoublement de cette raie pour [Zn-Cr] et [Cu-Cr], ce qui correspond à une phase "fugitive" qui apparaît avant la formation de la phase 11\AA initiale à P_{H_2O} élevées, ce qui suggère une réintercalation effective des molécules d'eau dans l'espace interfeuille.

Pour les phases $[M^{II}-M^{III}-SO_4]$ exemptes de sodium, à basse P_{H_2O} les diffractogrammes X s'indexent en symétrie rhomboédrique (3R), et à la pression la plus élevée ($22,7\text{ mbar}$) on obtient à nouveau la phase hexagonale initiale (1H) qui se forme sans aucune perte de cristallinité.

Sous cette pression maximale de vapeur d'eau, l'échantillon [Zn-Cr-SO₄] donne naissance à une nouvelle phase également de symétrie (1H), avec une distance basale de 10,73Å; cette transformation est complète en deux heures. Par contre la distance interfoliaire ne dépasse pas 9,11 Å pour [Zn-Al-SO₄], et 8,96 Å pour [Cu-Cr-SO₄] après le même traitement.

L'étude gravimétrique sous P_{H₂O} a montré une reprise de masse, caractéristique de l'eau interfoliaire. La masse des échantillons augmente progressivement aux faibles pressions de vapeur d'eau, et devient très rapide dans l'intervalle des pressions correspondant aux transitions observées par diffraction X. Le dispositif expérimental est cohérent avec les mesures de diffraction contrairement à ce qui été observée pour l'étude sous vide.

La figure 76 présente une schématisation simplifiée des évolutions structurales observées pour les phases sulfate en fonction de P_{H₂O}.

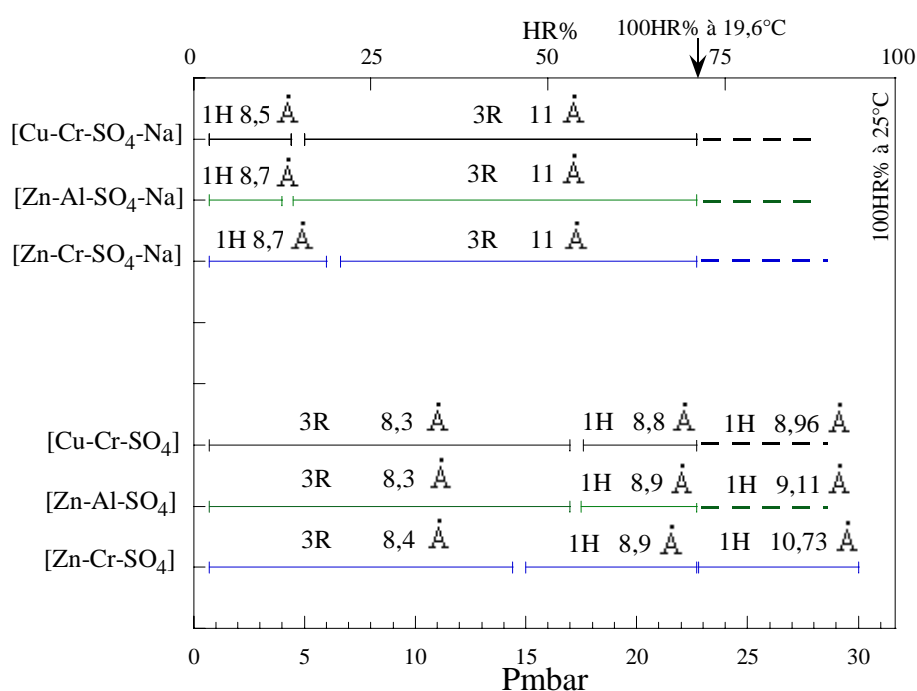


Figure 76

V- Références bibliographiques

-
- ¹ Nickel E.H, Clarke.R.M, Carboydite, *American Mineralogist*, **61**, 366 (1976).
- ² Drits V.A, Sokolova T.N, Sokolova G.V, cherkashin V.I, *Clays and Clay Minerals*, **35**, 401 (1987).
- ³ Bish D.L, *Bull Mineral.*, **103**, 170 (1980).
- ⁴ El malki. K., de Roy. A, besse. J.P., *Eur. J. Solid state Inorg.Chem*, **26**, 339 (1989).
- ⁵ Cases. J.M, Berend. I, Francois. M, Uriot. J.P, Michot. L.J and Thomas. F, *Clays and Clay Minerals*, **45**, 8–22 (1997).
- ⁶ Yegorov. Y.K, *Proceedings of the International Symposium on Engineering Geology and the Environment.*, **1**, 451–455 (1997).
- ⁷ Prost. R, Kouti. T, Benchara. A, and Huard. E, *Clays and Clay Minerals.*, **46**, 117–131 (1998).
- ⁸ Smith. D.E, *Langmuir*, **14**, 5959–5967 (1998).
- ⁹ Xu. W, Johnston. C.T, Parker. P and Agnew. S.F, *Clays and Clay Minerals*, **48**, 120–131 (2000).
- ¹⁰ Young. D.A and Smith. D.E. , *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 9163–9170 (2000).
- ¹¹ Watanabe. T, and Sato. T, *Clay Sci.* **7**, 129 (1996), This paper was reproduced from “Powder Diffraction” **11**(4), 288 (1988).
- ¹² Brindley. G.W and Kikkawa. S, *Clays and Clay Minerals*, **28**, 87–91 (1980).
- ¹³ Bish. D.L and Livingstone., *Mineralogical Magazine*, **44**, 339–343 (1981).
- ¹⁴ Drits. V.A, Sokolova. T.N, Sokolova. G.V and Cherkashin. V.I., *Clays and Clay Minerals*, **35**, 401–17 (1987).
- ¹⁵ Williams. S.J, Coveney. P.V and Jones. W., *Molecular Simulation*, **21**, 183–189 (1999).
- ¹⁶ Wang. J, Kalinichev. A.G, Kirkpatrick. R.J, and Hou. X., *Chemistry of Materials*, **13**, 145–150 (2001).
- ¹⁷ The relative humidity and pressure of aqueous vapour of air in equilibrium above aqueous solutions of sulfuric acid, *CRC Handbook of chimestry and physics*, E-42.
- ¹⁸ Vapor pressure of Ice and water, *CRC Handbook of chimestry and physics*, D-192.
- ¹⁹ Bigey. L, Depege. C, de ROY. A and Besse. J. P., *J. Phys. IV* , **7**, 949-950 (1997).

Chapitre IV

Evolution thermique

IV-1- Introduction

Nous nous attachons ici à étudier des phases HDL en fonction de la température. Le but principal est de suivre l'évolution structurale en fonction de ce paramètre. Ces études ont été menées d'une part sous pression de vapeur d'eau constante et d'autre part sous vide dynamique secondaire.

Les transformations étudiées mettant généralement en jeu des modifications de composition des échantillons, notamment en ce qui concerne l'eau intercalés et l'eau de constitution, une étude gravimétrique parallèle s'imposait. Bien que des travaux antérieurs aient présenté pour ces phases des résultats d'analyse thermogravimétrique ^{1 2 3 4 5}, nous avons reproduit ces mesures et à cette occasion nous avons pu mettre en évidence que la décomposition thermique de ces phases n'était pas toujours d'interprétation aussi évidente que parfois postulé. La situation idéale aurait été de pouvoir réaliser l'analyse gravimétrique dans les mêmes conditions que l'acquisition des données de diffraction. Cela n'a pas été possible à ce jour, cependant, les mesures d'ATG classiques réalisées fournissent des informations complémentaires importantes à l'analyse structurale. Par ailleurs, nous pensons apporter pour le domaine des températures élevées (au delà de la destruction de la structure lamellaire) un certain nombre d'hypothèses nouvelles.

IV-2- Phases intercalant des chlorures

IV-2-1- la phase [Zn-Cr-Cl]

IV-2-1-1- Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes ont été réalisés à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ entre 20 et 1050°C sur un appareil SETARAM TG-DTA 92. Le flux d'air à $20\text{ml}.\text{min}^{-1}$ sous pression atmosphérique et d'humidité relative typique de 17%HR à température ambiante est obtenu par détente à partir du réseau de distribution.

Le thermogramme de la phase [Zn-Cr-Cl] est reporté sur la figure 77. L'évolution thermique de ce composé est marquée dès le début du chauffage par une décroissance de la masse correspondant au départ progressif des entités volatiles. L'indexation du thermogramme a été menée en partant du fait que le produit final de la décomposition est un

mélange biphasé d'oxyde de zinc et de chromite de zinc ZnCr_2O_4 de type spinelle, caractérisé par diffraction X. les étapes intermédiaires de l'évolution gravimétrique sont analysées selon les hypothèses les plus probables en accord avec nos données de diffraction et les résultats des travaux antérieurs.

Dans ces conditions, il est possible de calculer les pertes de masse correspondant à l'élimination des anions chlorure soit 7,7% pour $1/3 \text{ Cl}$ et à la déshydroxylation soit 15,3% pour deux groupements OH. La perte de masse résiduelle, soit 9,6% correspond majoritairement au départ de l'eau intercalée ainsi qu'à une faible quantité d'eau adsorbée, soit un total de $0,63 \text{ H}_2\text{O}$.

La première étape relevée sur le thermogramme correspond au départ de l'eau adsorbée et de l'eau interfoliaire, sans qu'il soit possible de les séparer dans ces conditions; elle correspond au point a sur le thermogramme (9,6% ; 200°C).

La seconde étape de la décomposition thermique correspond à la perte des hydroxyles dont il résulte la destruction de la structure lamellaire. Il est remarquable qu'il n'existe pas de palier horizontal séparant la perte de l'eau interlamellaire et le début du départ de l'eau de constitution, même si la thermogravimétrie est menée à vitesse plus lente. Un recouvrement partiel de ces deux processus est donc clairement mis en évidence.

Le processus de déshydroxylation s'accélère fortement entre 290°C et 320°C avant un palier nettement marqué bien que non horizontal. L'attribution de cette seconde étape, à la déshydroxylation pose toutefois un problème majeur; une perte de masse de 15,3% devrait se produire alors que seulement 10,4% sont observés. D'autres auteurs^{4 6} ont émis l'hypothèse que du Cr^{VI} pourrait se former transitoirement lors de la décomposition thermique de la matrice HDL $[\text{Zn-Cr}]$, mais apparemment sans y rattacher les conséquences gravimétriques qui en découlent.

Nous avons entrepris de prendre en compte de façon quantitative cette hypothèse d'oxydation dans les calculs correspondant à cette étape. Dans ces conditions, en supposant que la totalité des hydroxyles soient éliminés, la variation de masse observée nécessite qu'une proportion importante (72%) de Cr^{III} soit oxydée en Cr^{VI} à partir de l'oxygène de l'air. On verra que cette hypothèse est confirmée de façon spectaculaire pour la phase $[\text{Cu-Cr-Cl}]$.

L'oxydation partielle du chrome a été également confirmée par dosage: un échantillon $[\text{Zn-Cr-Cl}]$ calciné 20 min à 300°C est mis en solution en milieu acide (HCl); on ajoute ensuite une solution de sel de mohr en excès. Le dosage en retour par manganimétrie montre que dans ces conditions 20% du chrome est oxydé en Cr^{VI} .⁷

La troisième étape, à partir de 400°C, correspond à l'élimination des anions chlorure sous forme de HCl. Le mécanisme en accord avec l'évolution gravimétrique générale correspond à l'hydrolyse des chlorures métalliques par l'humidité de l'air de balayage^{8 9}. Cette perte de masse représente théoriquement 7,7% comme indiqué précédemment; la valeur observée (12,6%) correspond ainsi également à la réduction du Cr^{VI} précédemment formé en Cr^{III} qui participe à la formation de la phase spinelle dont la cristallisation débute à 500°C¹⁰
¹¹.

L'analyse thermogravimétrique de la phase [Zn-Cr-Cl] a été réalisée aussi sous azote humide pour mettre en évidence l'influence de l'atmosphère de décomposition thermique sur le phénomène d'oxydation du chrome observé en présence de l'oxygène de l'air. L'azote humide a été obtenu par barbotage du gaz de balayage au travers d'une colonne contenant de l'eau. Ce barbotage est maintenu durant toute une nuit avant chauffage de façon à éliminer tout l'oxygène existant dans l'enceinte de la thermobalance et obtenir un échantillon en équilibre avec une atmosphère humide.

La première étape correspondant au départ de l'eau adsorbée et de l'eau interfoliaire, ne révèle pas de différence entre les deux expériences; elle correspond au point a sur le thermogramme (9,6%; 200°C).

L'étape de déshydroxylation est moins rapide dans ce cas et se termine avec un palier nettement marqué correspondant à un pourcentage de perte de masse identique à celui observé sous air mais à une température plus élevée (point b'- 450°C). Comme précédemment l'attribution de cette étape, à la déshydroxylation ne s'accorde pas avec la perte de masse calculée (15,3%) qui devrait se produire pour le départ des deux groupements hydroxyles. Cette variation de masse nécessite donc l'oxydation d'une partie du Cr^{III} en Cr^{VI}, ce qui montre que l'oxygène de l'air n'est pas nécessaire pour l'oxydation du chrome mais il précipite la déshydroxylation ainsi que le phénomène d'oxydation.

Au-delà de 450°C, commence le départ des anions chlorure sous forme de HCl gazeux. Cette étape correspond théoriquement à une perte de masse de 7,7%, mais la valeur observée est 12,6% qui comporte également la réduction du Cr^{VI} formé précédemment en Cr^{III}.

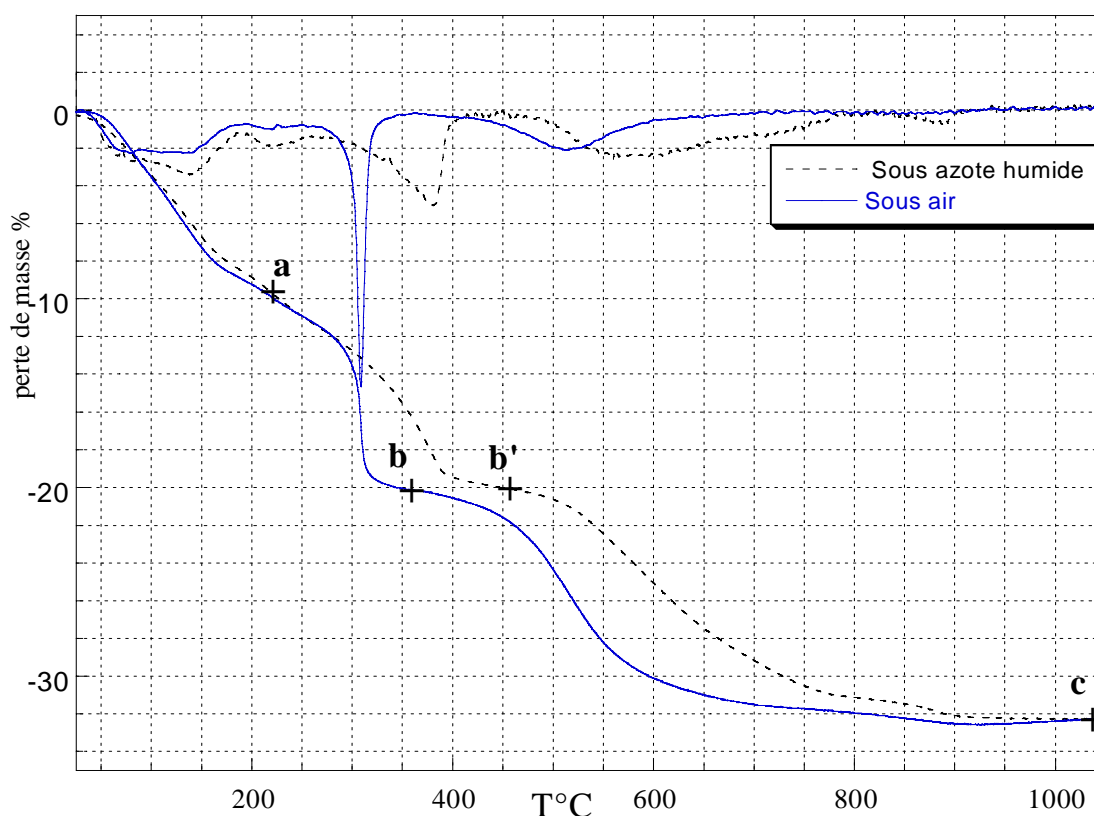


Figure 77: Courbes ATG et dérivées sous air et sous azote humide de la phase [Zn-Cr-Cl]

IV-2-1-2- diffraction X *in situ* sous pression de vapeur d'eau

Les modifications structurales qui se produisent au cours de l'activation thermique ont été suivies par diffraction des rayons X *in situ* afin d'étudier l'évolution de la structure cristalline.

Les mesures ont été réalisées sous vide d'air, mais sous pression constante de vapeur d'eau (22,7 mbar), à l'aide du dispositif décrit précédemment lors des études isothermes (chapitre III - figure 59). Cette pression correspond en fait à la limite supérieure de ce qui peut être appliqué à l'échantillon, du fait que les parties froides de l'enceinte HTK 16 (17°C) présenteraient un phénomène de rosée pour des pressions plus élevées. L'échantillon est étudié à partir de 25°C, ce qui correspond à une humidité relative initiale de 70% à cette température.

Une série de diffractogrammes est enregistrée de façon isotherme aux températures suivantes: 25, 40, 50, 55, 60, 70, 100, 105, 110, 115, 120, 130, 140, 160, 200, 240, 280, 320, 420, 620, 820 et 1020°C.

Le domaine angulaire de 5 à 70° en 2 θ est exploré en 300s par le détecteur linéaire avec 155 canaux actifs et une résolution de 0,051° (2 θ).

A chaque palier isotherme, un temps d'attente de 15min est alloué afin que l'échantillon atteigne un état d'équilibre avec son environnement. Après chaque mesure en température est réalisée dans les mêmes conditions une mesure à 25°C afin de mettre en évidence la réversibilité éventuelle des transformations provoquées par le chauffage.

La figure 78 présente les diffractogrammes correspondant à quelques températures sélectionnées comme points marquants de l'évolution thermique des échantillons. A chacun de ces diffractogrammes obtenus à T°C est associé celui obtenu par retour à 25°C.

Le chauffage se manifeste par un déplacement des raies de diffraction (*00l*) vers les grands angles et des modifications de leurs intensités. La distance interlamellaire du matériau diminue ainsi d'une façon continue jusqu'à 200°C avec l'accroissement de la température (fig 79). Ce comportement a été précédemment observé.^{12 13 14 15}

Les échantillons chauffés jusqu'à 200°C montrent, après retour à 25°C, des diffractogrammes très similaires à celui du matériau de départ. On note en particulier que la distance interfeuillet initiale est retrouvée même après un chauffage à 200°C, qui correspond à la fin de la perte de l'eau interlamellaire ainsi que montré par l'analyse thermogravimétrique précédente. Cette réversibilité des variations de distance interfoliaire suggère une réintercalation quantitative des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet et plaide en faveur d'une réversibilité des évolutions structurales dans ce domaine de température.

Au delà de cette température (200°C) la structure lamellaire est conservée malgré une diminution de la cristallinité. Le paramètre *c* présente une évolution particulière qui est marqué par une forte expansion, associée au début de la déshydroxylation des feuillets montrée par analyse thermogravimétrique. Au delà d'un certain taux de déshydroxylation, la charpente lamellaire s'effondre conduisant à une amorphisation au-delà de 320°C (point b sur le thermogramme). Aux températures élevées (non présenté dans cette étude) les chlorures sont éliminés et cristallisent finalement le ZnO et la phase de type spinelle ZnCr₂O₄ ainsi que mis en évidence précédemment.⁹

L'évolution structurale observée met notamment en jeu des modifications importantes du contenu des domaines interfoliaires. L'examen de l'évolution des intensités diffractées, notamment celles des raies (003) et (006) peut apporter des informations complémentaires. Nous avons pour cela calculé l'évolution du rapport des intensités diffractées I_{006}/I_{003} à T°C et 25°C. Il est remarquable que l'allure de cette évolution présente

une corrélation marquée avec celle du paramètre de maille c . On observe de la même façon une diminution progressive dans le domaine de température attribué à la perte de l'eau interfoliaire (25°C- 200°C), suivie d'une forte augmentation dans le domaine du début de la déshydroxylation (200°C- 320°C).

Si on examine les facteurs de structure F_{003} et F_{006} , la contribution majoritaire correspond aux cations métalliques des feuillets. Par contre, la matière située au milieu de l'espace interlamellaire contribue en opposition de phase à celle des cations métalliques pour F_{003} , alors qu'elle contribue en phase pour F_{006} . Dans ces conditions on attend pour le rapport des intensités I_{006}/I_{003} une augmentation lorsque la quantité de matière interlamellaire augmente. Nous nous limitons ici à une corrélation qualitative car les échantillons chauffés présentent un désordre structural qui doit lui aussi modifier les intensités diffractées.

Dans ces conditions, l'évolution observée entre 25°C et 200°C est en accord avec la perte de matière interlamellaire: le départ de l'eau interfoliaire s'accompagne d'une diminution de I_{006}/I_{003} . Chaque retour intermédiaire à 25°C s'accompagne d'une restauration du rapport I_{006}/I_{003} initial, ce qui a été observé aussi pour les échantillons traités précédemment dans le chap.3 sous P_{H_2O} croissante. Ceci est en parfait accord avec l'hypothèse de réversibilité des phénomènes d'hydratation-déshydratation interfoliaires annoncée précédemment.

La forte augmentation de I_{006}/I_{003} observée aux températures supérieures à 200°C peut sembler surprenante car elle correspondrait à un apport notable de matière dans le domaine interfoliaire, alors que la déshydroxylation partielle ne modifie pas nécessairement de façon majeure ce contenu.

Cette évolution trouve sans doute une explication en se référant à des travaux antérieurs^{16 17} menés par absorption X sur les matrices [Zn-Cr] et [Zn-Al] (EXAFS au seuil K du Zn). Ces travaux montrent que pour des échantillons chauffés au-delà de 200°C, une partie notable du zinc passe de la coordinence octaédrique en coordinence tétraédrique. Ce changement de coordinence (premiers voisins M-O) s'accompagne de la perte de la coordinence 6 en seconds voisins (M-M) caractéristique des phases HDL.

Ce changement structural majeur est interprété par une migration du zinc hors du feuillet brucitique. Dans cette hypothèse le domaine interfoliaire se trouve fortement enrichi en densité électronique, alors que le coeur du feuillet brucitique est appauvri. Ce comportement est en plein accord avec l'augmentation du rapport I_{006}/I_{003} que nous

observons. On note aussi aux températures élevées une perte de la réversibilité par retour à température ambiante.

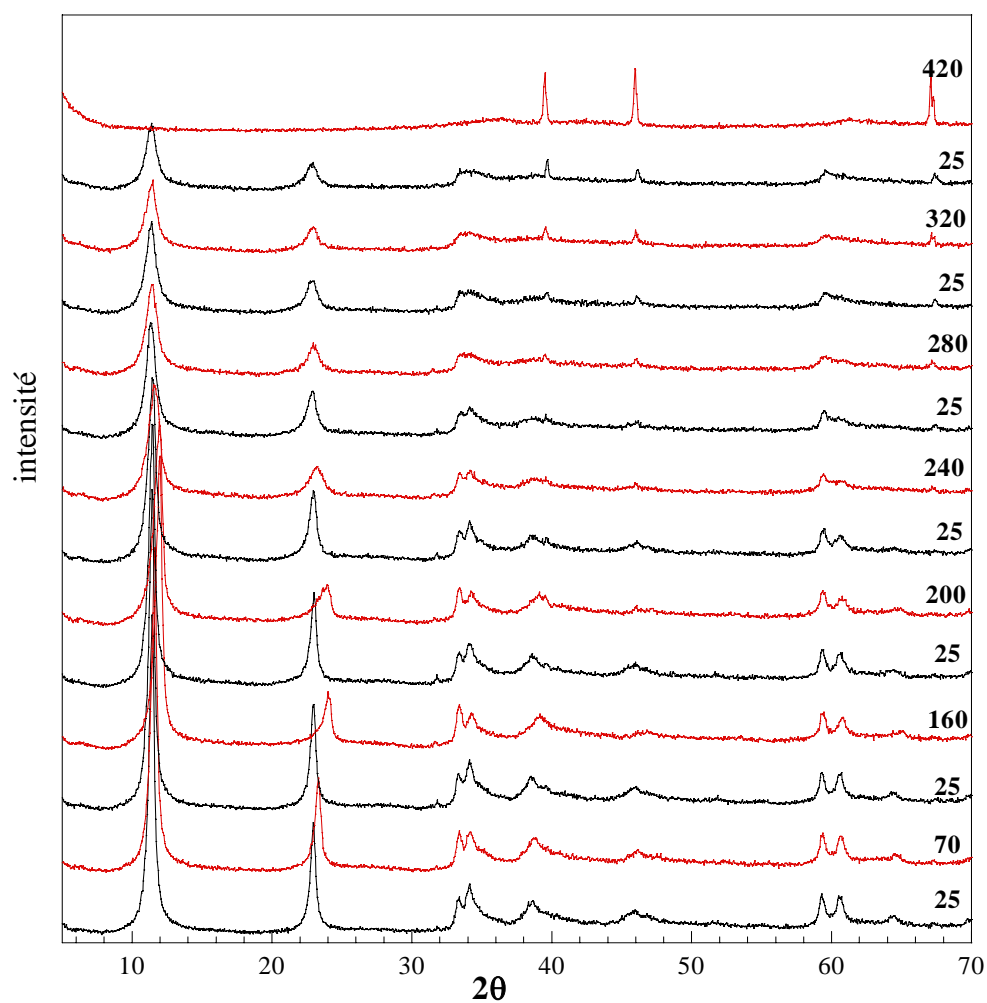
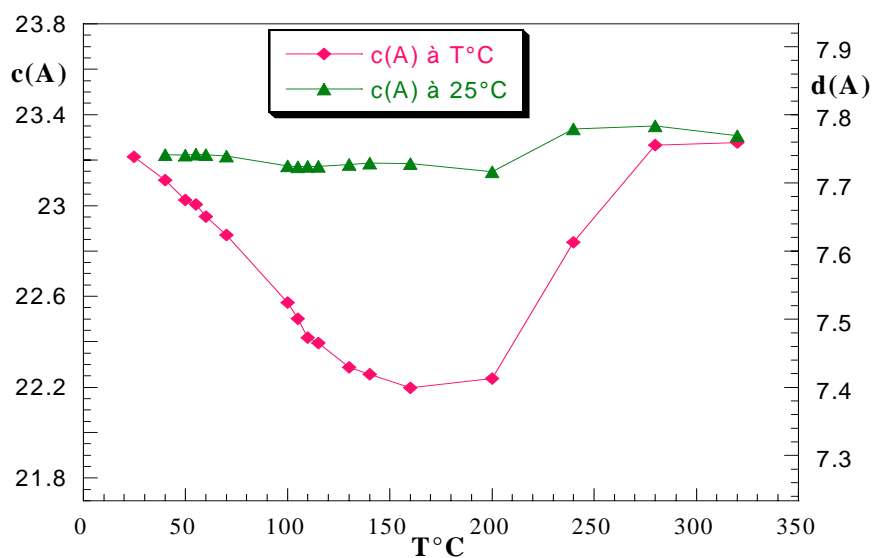


Figure 78: diffractogrammes de $[Zn-Cr-Cl]$ obtenus à diverses températures ($^{\circ}C$) sous $P(H_2O)=22,7\text{mbar}$.



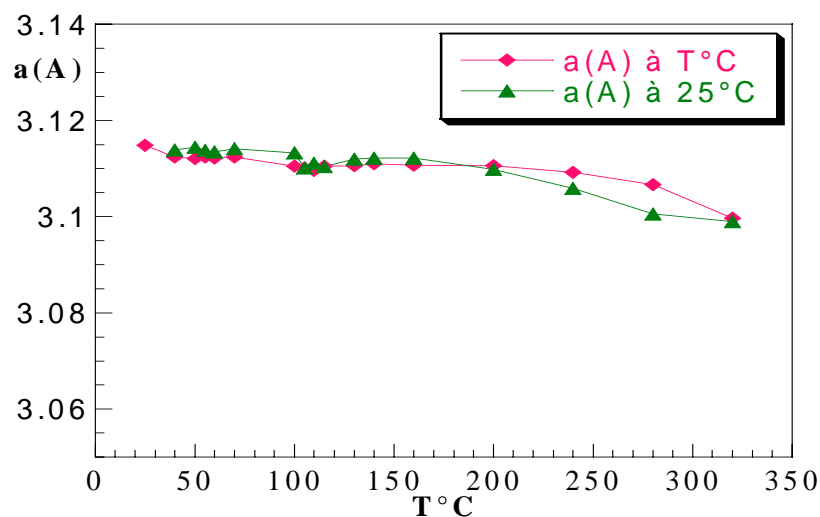


Figure 79: Evolution des paramètres de maille de la phase [Zn-Cr-Cl] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau.

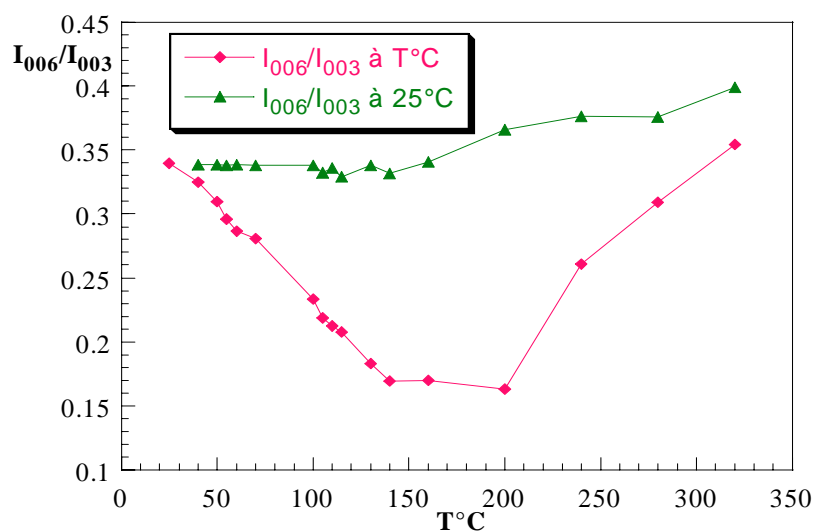


Figure 80: Evolution du rapport d'intensité des raies (006) et (003) de la phase [Zn-Cr-Cl] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau.

IV-2-1-3- diffraction X *in situ* sous vide

Afin de compléter l'étude par diffraction sous pression constante de vapeur d'eau, la phase [Zn-Cr-Cl] a également été étudiée par DRX *in situ* sous vide secondaire.

L'échantillon étudié ici correspond en fait à celui obtenu en fin de traitement de mise sous vide tel que décrit en (*chapitre 3, III-2-1-a*). Il a de ce fait subi les évolutions structurales précédemment décrites lors du passage progressif de la pression atmosphérique à une pression de 10^{-4} mbar.

Cette étude a été réalisée afin de mettre en évidence l'éventuelle influence de l'atmosphère au contact de l'échantillon sur l'évolution structurale qui se produit au cours du chauffage. Ici la majorité de l'eau interfoliaire est préalablement éliminée par mise sous vide, contrairement à ce qui se produit pour l'échantillon précédent maintenu sous pression de vapeur d'eau constante et qui ne présente aucune évolution préalable avant le début du chauffage.

Le programme de chauffage est le même que précédemment. Il est évident que sous vide le retour à 25°C ne permettra pas une réversibilité vers la phase de départ, mais nous l'avons conservé pour caractériser l'évolution éventuelle de l'échantillon par retour à température ambiante sans possibilité de changement de composition.

La figure 81 montre une sélection de diffractogrammes en température associés aux mêmes mesures après chaque retour à 25°C. Le paramètre de maille $a=3,111 \text{ \AA}$ ne montre pas d'évolution significative; celle de c est présentée sur la figure 82. Par rapport à des expériences analogues sous atmosphère d'air ou sous faible pression de vapeur d'eau, les températures nécessaires pour amorphiser la phase HDL sont étonnamment élevées: la structure lamellaire est clairement présente à 420°C et à 620°C subsistent des pics ($00l$) encore décelables. Ceci peut difficilement être interprété comme une augmentation de la stabilité thermique sous vide dynamique. Cette faible pression devrait au contraire déplacer les équilibres vers la libération des constituants volatils. Nous pensons que cette différence est en fait inhérente aux conditions physiques imposées par la conception du dispositif utilisé. Nous sommes en effet en présence d'une poudre microcristalline déposée sur un ruban métallique de platine. Lors de la mise sous vide la texture initialement macroporeuse de l'échantillon le devient encore plus au cours de la déshydratation. La conductivité thermique au travers d'un tel milieu apparaît essentiellement liée au transport de la chaleur par les mouvements de convection et de diffusion de la phase gazeuse présente entre les grains de la poudre. Ce mécanisme qui se montrait efficace à pression atmosphérique et même sous pression réduite de vapeur d'eau (22,7 mbar) n'est plus présent sous vide secondaire. Le transfert de chaleur entre le ruban de platine et la surface de l'échantillon est exclusivement assuré par conduction au sein de l'échafaudage des grains et éventuellement par rayonnement de grain à grain. Ces derniers mécanismes apparaissent ainsi beaucoup moins efficaces que le transport de chaleur par convection évoqué précédemment. Notre échantillon se comporte ainsi, sous vide poussé, comme un excellent isolant thermique. Dans ces conditions, la surface de l'échantillon qui fournit la majeure partie du phénomène de diffraction, se trouve à une température nettement inférieure à celle du ruban. Il apparaît difficile de donner une

estimation précise de la température réelle de la surface de l'échantillon. Par comparaison avec les autres expériences sous atmosphère gazeuse, il est probable que pour un ruban porté à 620°C, la température de la surface de l'échantillon n'atteigne guère plus de 320°C.

Il faudra donc se souvenir que la température de la surface de l'échantillon lors des expériences sous vide secondaire est notablement plus faible que celle du substrat.

Comme précédemment, nous avons suivi l'évolution des paramètres de maille cristalline. Le fait remarquable est que c varie très peu et prend des valeurs systématiquement inférieures à ce qui était observé précédemment en présence d'une pression de vapeur d'eau. Ce comportement apparaît logique car les fortes variations de la distance interfoliaire ($\Delta d/d=4,26\%$) correspondait à l'intercalation et désintercalation réversible d'eau interfoliaire, ce qui ne peut plus être le cas ici.

L'importante augmentation de distance interfoliaire à température élevée est également observée ici pour un chauffage du ruban à 620°C, correspondant à une température d'échantillon de l'ordre de 320°C.

Si on examine de façon plus précise l'évolution du paramètre de maille c , on remarque que jusqu'à 70°C le paramètre c augmente lors du refroidissement de T°C à 25°C alors que pour les température plus élevée, c'est le contraire qui se produit. Le dernier comportement est le plus normal et s'apparente à une dilatation thermique de l'échantillon. Par contre l'augmentation aux basses températures est plus difficile à concevoir, il est possible qu'une faible quantité d'eau (éventuellement de constitution) se retrouve piégée entre les feuillets lors de chaque refroidissement.

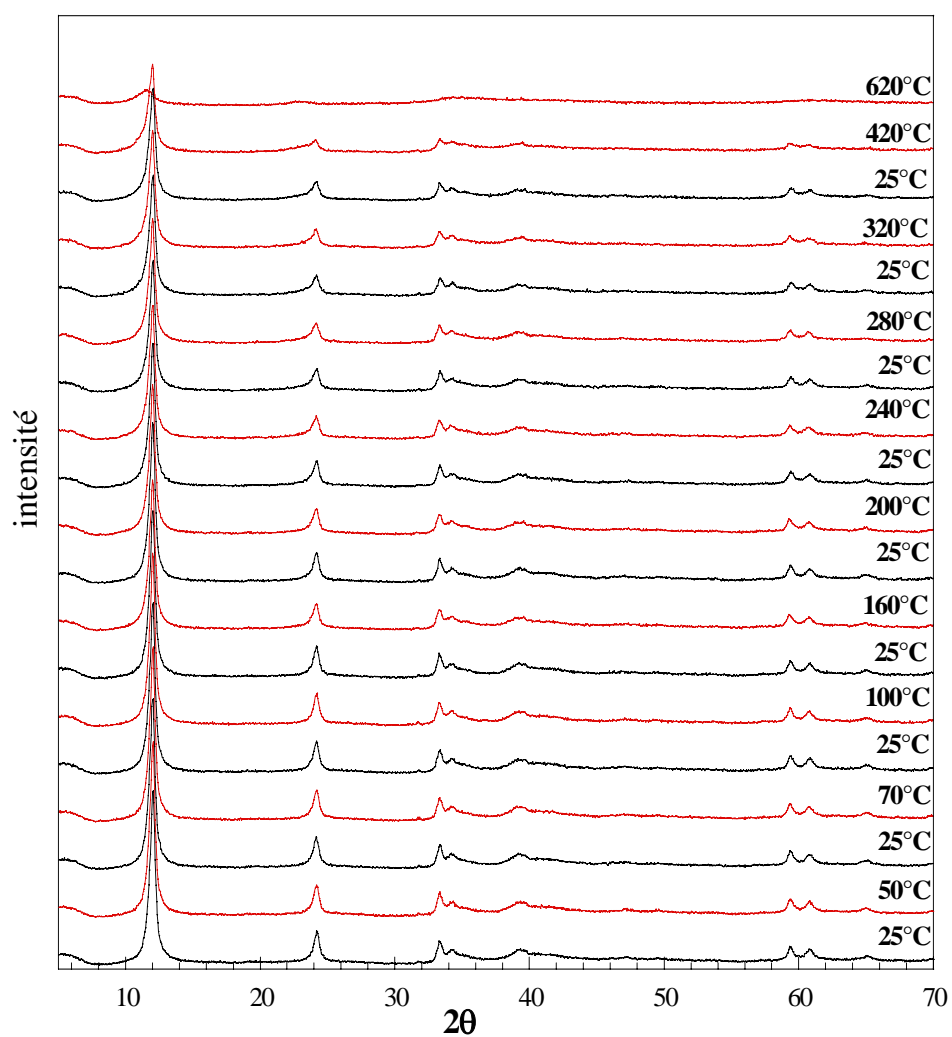


Figure 81: diffractogrammes X de [Zn-Cr-Cl] traité thermiquement sous vide secondaire.

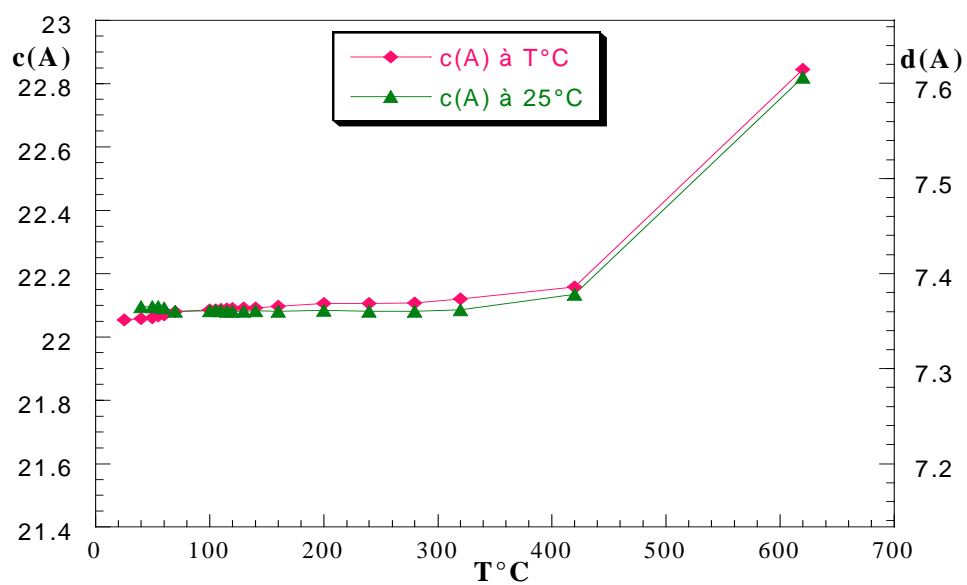


Figure 82: Evolution du paramètre de maille c de la phase [Zn-Cr-Cl] après un traitement thermique sous vide secondaire.

IV-2-2- La phase [Zn-Al-Cl]

IV-2-2-1- Analyse thermogravimétrique

Le thermogramme de cette phase est représenté sur la figure 83, les pertes de masse ont été calculées en suivant la même démarche que pour la phase [Zn-Cr-Cl], sauf que les phénomènes gravimétriques associés à l'oxydation du chrome ne peuvent pas survenir ici. De fait, les pertes de masse correspondant à l'élimination des anions chlorures soit 8,2% pour 1/3 Cl et à la déshydroxylation soit 16,2% pour deux groupements OH correspondent bien aux étapes observées sur le thermogramme. La perte de masse initiale restante, soit 11,5% correspond au départ de l'eau intercalée ainsi qu'une faible quantité d'eau adsorbée, soit un total de 0,71 H₂O.

Ainsi que pour [Zn-Cr-Cl] le thermogramme montre une perte de masse continue dès le début du chauffage qui se poursuit jusqu'au la fin de décomposition. Il n'y a donc pas ici non plus de frontière nette entre les diverses étapes de la décomposition thermique. Le maximum relevé à 150°C sur la courbe dérivée correspond à la perte de l'eau adsorbée et l'eau interfoliaire; elle se termine au point a: (180°C ; 11,5%).

La deuxième étape du thermogramme correspond à la perte des groupements hydroxyles, qui est également bien marqué sur la courbe dérivée (maximum entre 230 et 300°C). Au delà de 300°C le palier bien marqué correspondrait idéalement à la fin de la déshydroxylation. Celle-ci n'est en fait complète qu'au point b.

A partir de 425°C, la masse recommence à décroître de plus en plus rapidement avec une vitesse maximale à 520°C pour se stabiliser à nouveau au delà de 800°C. Cette troisième étape correspond au départ des anions chlorure sous forme de HCl gazeux ainsi qu'à l'élimination d'une proportion réduite d'hydroxyles résiduels.

Ces diverses étapes de la décomposition thermique surviennent à des températures inférieures à celles observé pour [Zn-Cr-Cl], ce qui marque la moindre stabilité thermique de la phase [Zn-Al-Cl].

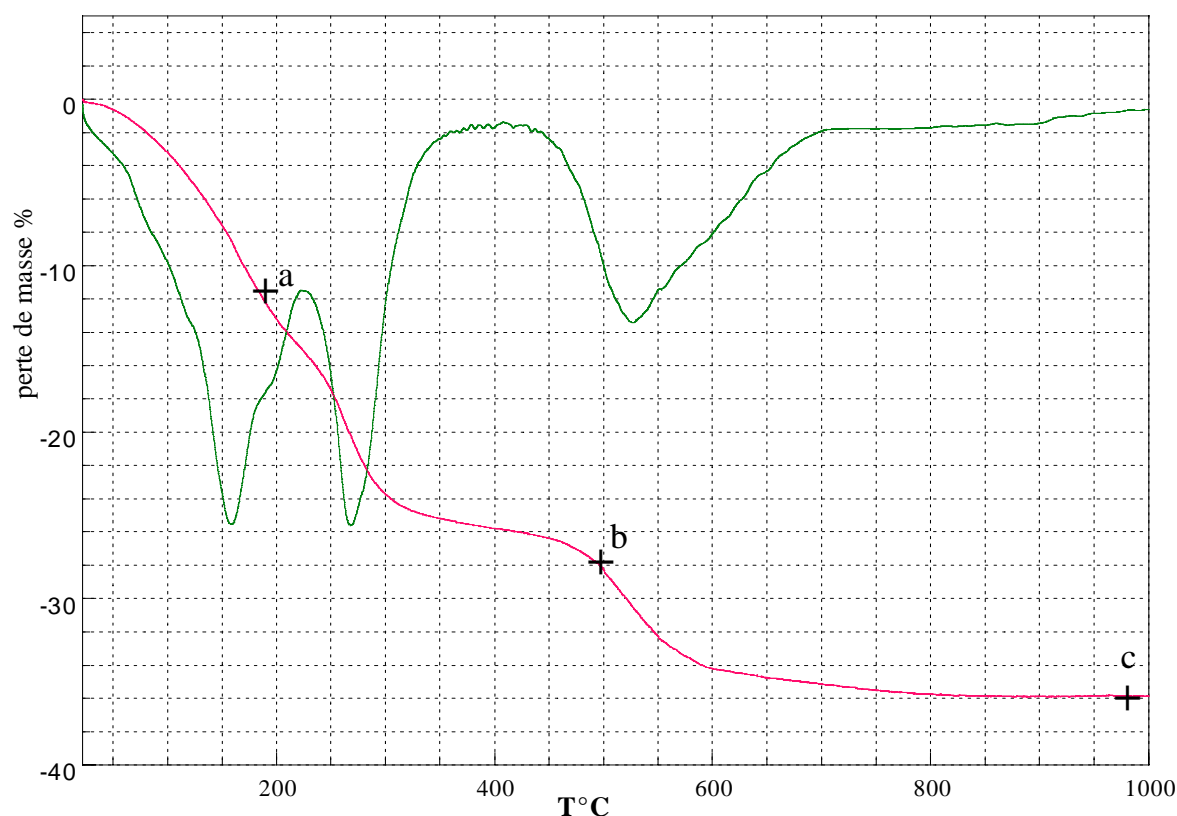


Figure 83: Courbe ATG et dérivée sous air de la phase [Zn-Al-Cl]

IV-2-2-2- diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau

Les mesures sont réalisées dans des conditions analogues à celles précédemment décrites pour [Zn-Cr-Cl].

Les diffractogrammes sélectionnés sont présentés sur la figure 84. Une diminution continue de la distance interfeuille en fonction de la température est observée jusqu'à 140°C (figure 85). En accord avec l'analyse thermogravimétrique ceci correspond à l'élimination de l'eau interlamellaire.

Les diffractogrammes obtenus après retour à 25°C montrent un retour quasi-complet à la phase initiale après un traitement thermique à 140°C. La distance interfoliaire reprend sa valeur initiale ce qui conduit à postuler, comme précédemment, une réintercalation rapide des molécules d'eau entre les feuillets.

A partir de 160°C le paramètre c présente le même phénomène que pour [Zn-Cr-Cl]. La perte de réversibilité se manifeste également, mais de façon moins complète que dans le cas de [Zn-Cr-Cl] car la matrice [Zn-Al-Cl], moins stable thermiquement, ne permet pas d'obtenir des données de diffraction au-delà de 240°C. L'amorphisation de la phase survient vers 280°C alors qu'elle a lieu après 320°C pour [Zn-Cr-Cl]. Cette température

d'amorphisation est en plein accord avec le pic DTG à 275°C sur le thermogramme. Le comportement observé illustre encore une fois la difficulté de trouver une réversibilité complète après avoir éliminé une partie de l'eau de constitution.

L'évolution structurale observée met en jeu des modifications importantes du contenu des domaines interfoliaires comme à été observé pour [Zn-Cr-Cl]. Le départ de l'eau interfoliaire s'accompagne d'une diminution de I_{006}/I_{003} (figure 86). Chaque retour intermédiaire à 25°C permet la restauration du rapport I_{006}/I_{003} initial. Ceci est en parfait accord avec l'hypothèse de réversibilité des phénomènes

L'augmentation de I_{006}/I_{003} observée aux températures supérieures à 160°C trouve la même interprétation que dans le cas de [Zn-Cr-Cl], en se référant aux travaux antérieurs (EXAFS au seuil K du Zn) pour des échantillons [Zn-Al-Cl] chauffés au-delà de 150°C.

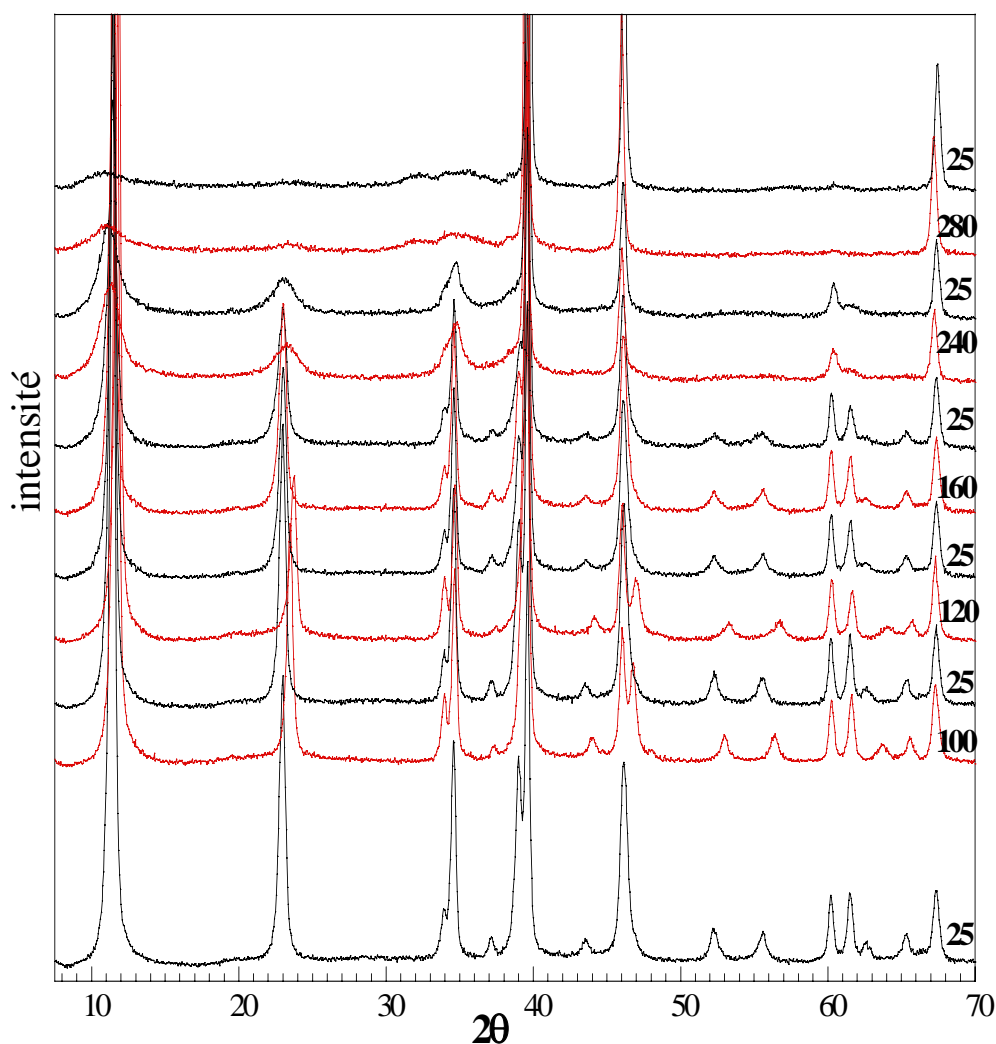


Figure 84: diffractogrammes X de [Zn-Al-Cl] traité thermiquement sous pression de vapeur d'eau.

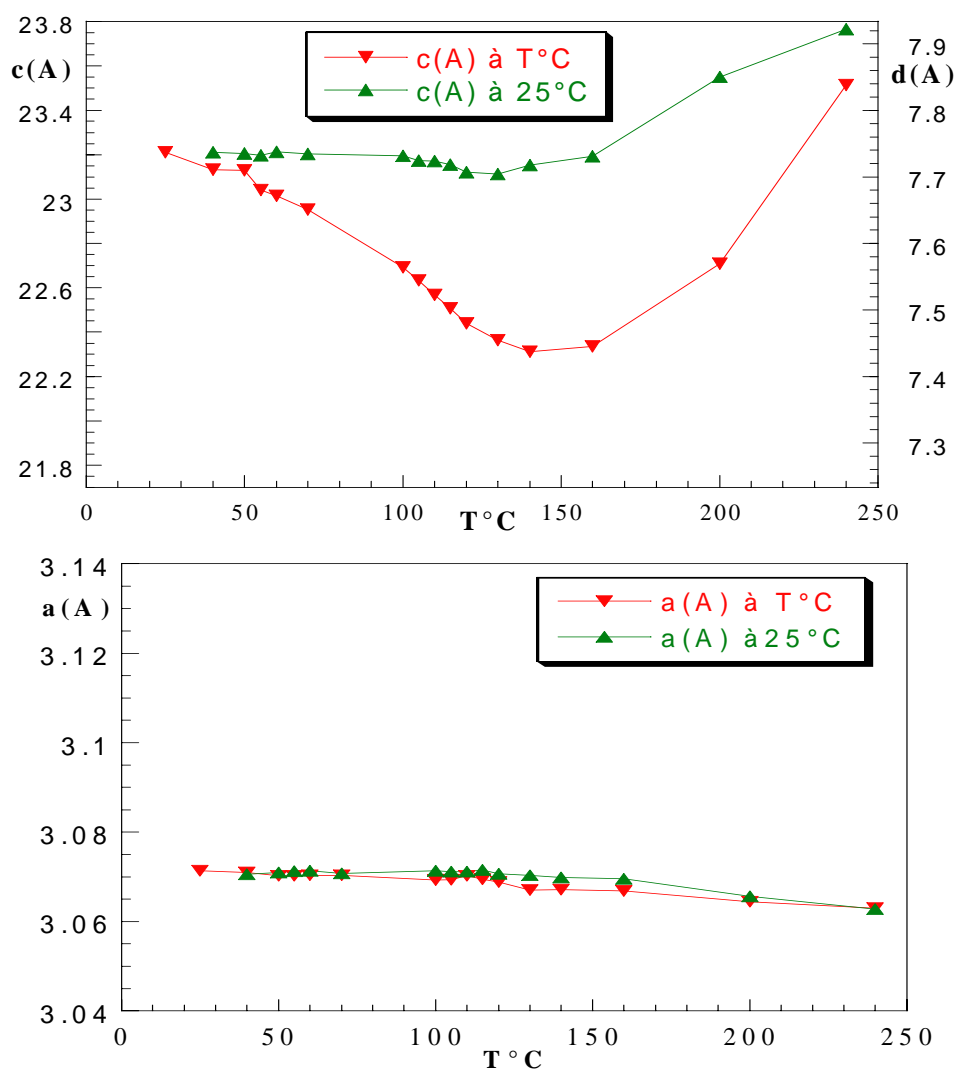


Figure 85: Evolution des paramètres de maille de la phase [Zn-Al-Cl] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau.

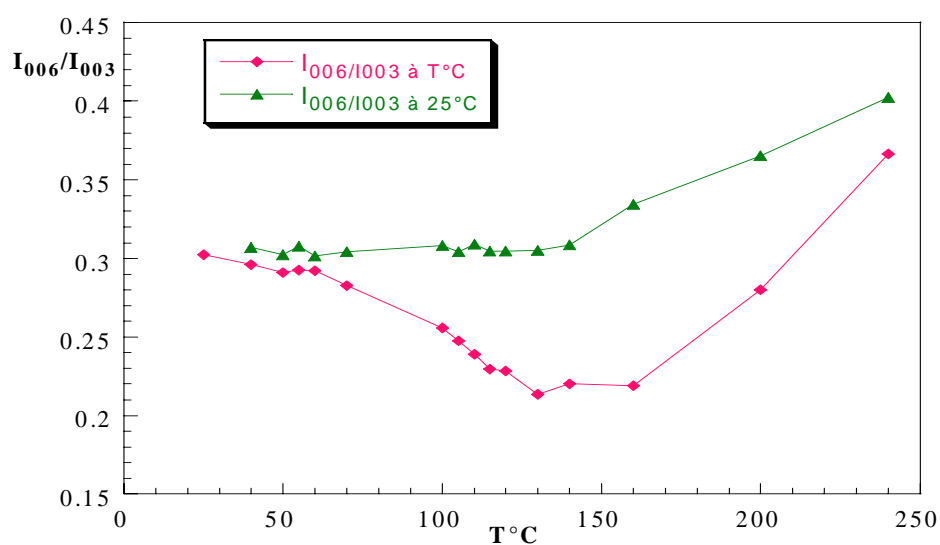


Figure 86: Evolution du rapport d'intensité des raies (006) et (003) de la phase [Zn-Al-Cl] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau.

IV-2-2-3- diffraction X in situ sous vide

Les diffractogrammes sous vide secondaire présentés sur la figure 87, ne révèlent pas de modifications majeures. La distance interfoliaire reportée sur la figure 88, met en évidence une diminution faible mais continue en fonction de la température de chauffage, par perte de l'eau interfoliaire et de constitution. Le paramètre de maille $a=3,07\text{\AA}$ ne montre pas d'évolution significative.

En comparant l'évolution de la distance interfoliaire pour [Zn-Cr-Cl] et [Zn-Al-Cl], on constate que se dernier présente une diminution relativement grande de la distance interlamellaire par rapport à [Zn-Cr-Cl], même si ils sont traités de la même façon sous vide secondaire avant le début du chauffage, ceci peut être attribué à la différence du taux d'hydratation dans les deux matériaux comme le montre l'analyse thermogravimétrique réalisée précédemment ($0,63\text{ H}_2\text{O}$ pour [Zn-Cr-Cl] et $0,71\text{ H}_2\text{O}$ pour [Zn-Al-Cl]).

La distance interfoliaire n'évolue pas de la même façon que lors du chauffage sous pression de vapeur d'eau comme signalé pour [Zn-Cr-Cl], la destruction des feuillets hydroxylés nécessite une température du ruban de platine plus élevée, à cause de la faible conductivité thermique de l'échantillon dans ces conditions.

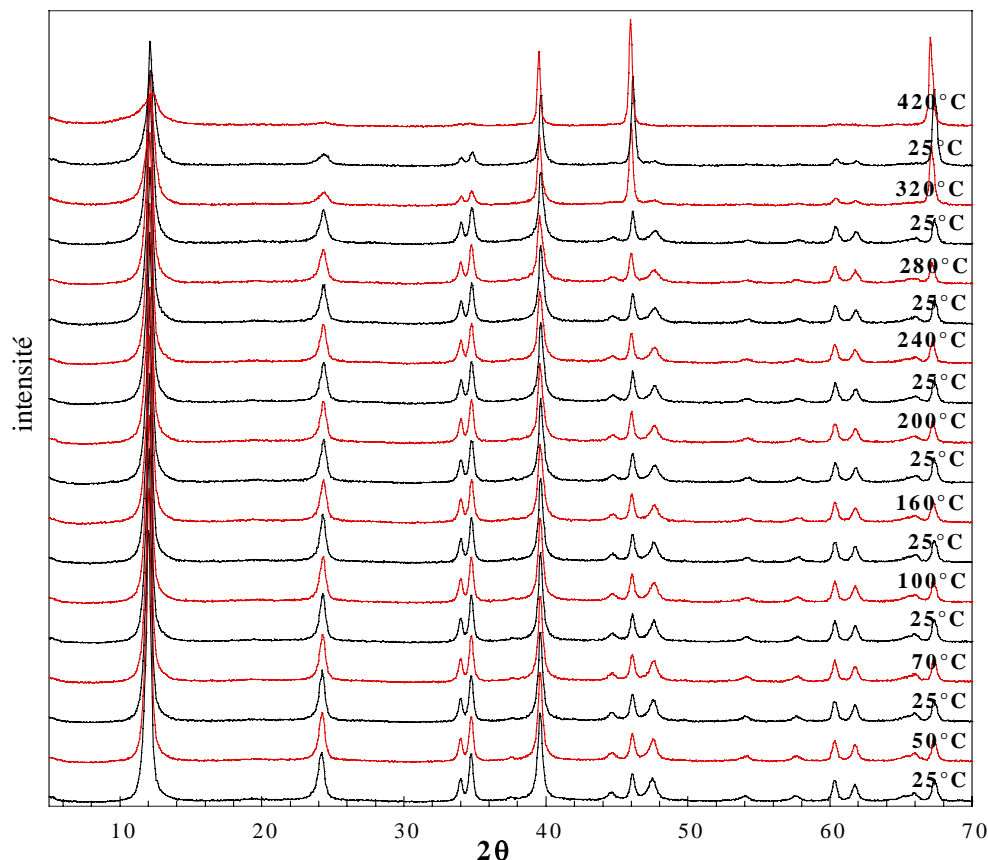


Figure 87: diffractogrammes X de [Zn-Al-Cl] traité thermiquement sous vide secondaire.

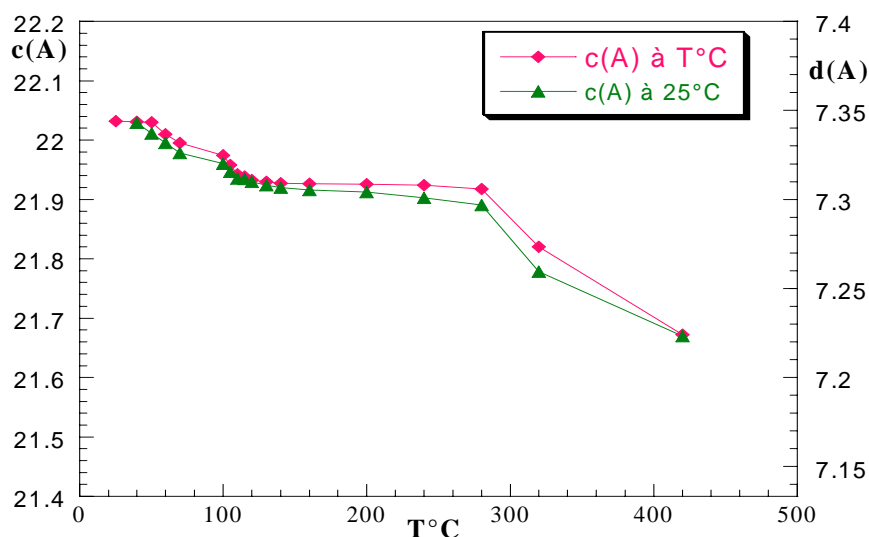


Figure 88: Evolution du paramètre de maille c de la phase [Zn-Al-Cl] après un traitement thermique sous vide.

IV-2-3- La phase [Cu-Cr-Cl]

IV-2-3-1- Analyse thermogravimétrique

Le thermogramme réalisé sous air (figure 89) de la phase [Cu-Cr-Cl] présente globalement les mêmes étapes que celles observées pour la phase [Zn-Cr-Cl], mais la courbe gravimétrique est bien plus complexe et présente notamment une reprise de masse caractéristique.

La première étape (point a- 7,6%) correspond théoriquement à la déshydratation, c'est-à-dire la perte de l'eau adsorbée et de l'eau interfoliaire. Elle se poursuit de façon continue par la déshydroxylation de la structure sans qu'aucun palier clairement marqué ne soit observé. Ces deux étapes ne sont donc absolument pas séparées comme relevé précédemment pour [Zn-Cr-Cl] et [Zn-Al-Cl].

L'examen de la courbe DTG montre cependant que les processus de déshydratation et de déshydroxylation sont complexes comme le montre la présence de plusieurs maxima secondaires sur cette courbe. On peut ainsi attribuer les maxima à 75°C et 150°C à deux étapes de déshydratation et celui à 237°C à la déshydroxylation.

De façon surprenante, vers 300°C (point b) le sens de variation de la masse de l'échantillon s'inverse: cette masse augmente jusqu'à 345°C. Ce comportement ne peut être expliqué que par un phénomène d'oxydation du chrome qui doit d'ailleurs débuter avant

300°C car le départ complet de l'eau d'hydratation et de constitution devrait représenter une perte de masse de 23,4% alors que seulement 19% sont observées à 300°C. Le minimum de masse à 300°C correspond ainsi au moment où la vitesse de perte de l'eau de constitution et la vitesse d'oxydation du chrome ont des effets gravimétriques qui se compensent.

Il n'est pas exclu que l'oxydation de Cr^{III} débute dès 200°C mais qu'elle soit masquée par la déshydroxylation. La vitesse d'oxydation maximale est relevée vers 330°C (pic positif sur la DTG).

A partir de 345°C (point c) la masse de l'échantillon recommence à décroître et la courbe DTG est caractérisée par trois pics bien marqués (358, 410 et 444°C) qui correspondent très probablement à la réduction en Cr^{III} des espèces précédemment oxydées selon un mécanisme complexe en plusieurs étapes.

L'étape suivante qui prend théoriquement fin à 800°C (point e) correspond au départ des chlorures sous forme de HCl grâce à l'humidité apportée par le balayage d'air.

Enfin la perte de masse entre e et f correspond à la réduction du cuivre : $\text{Cu}^{\text{II}} \longrightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ par départ d'oxygène (4,6%).

L'évolution de la composition de l'échantillon tel que proposée précédemment est résumée dans le tableau 23 ci-dessous. Les pourcentages de chrome oxydé proposés sont une hypothèse en accord avec le thermogramme expérimental. Il reste toutefois une incertitude sur les contributions respectives de l'oxydo-réduction du chrome et des hydroxyles résiduels.

	Perte de H_2O 160°C (a)	Perte de OH 300°C (b)	Perte de OH 345°C (c)	Perte de OH 480°C (d)	Perte de Cl 800°C (e)	Réduction du Cu 1000°C (f)
d°_{oxyd} du Cr	III (0,333)	III (0,333)	III (0,128) VI (0,205)	III (0,078) VI (0,255)	III (0,333)	III (0,333)
d°_{oxyd} du Cu	II (0,667)	II (0,667)	II (0,667)	II (0,667)	II (0,667)	I (0,667)
% de perte de masse	7,6%	19%	18,1%	23,4%	31,4%	36%
Composition de l'échantillon	$[\text{Cu}_{0,667}\text{Cr}_{0,333}(\text{OH})_2] 0,333\text{Cl}$	Oxychlorures mixtes amorphes	Oxychlorures mixtes amorphes	Oxychlorures mixtes amorphes	$0,167(\text{CuCr}_2\text{O}_4) + 0,5(\text{CuO})$	$0,333(\text{CuCr}_2\text{O}_4) + 0,167(\text{Cu}_2\text{O})$

Tableau 23

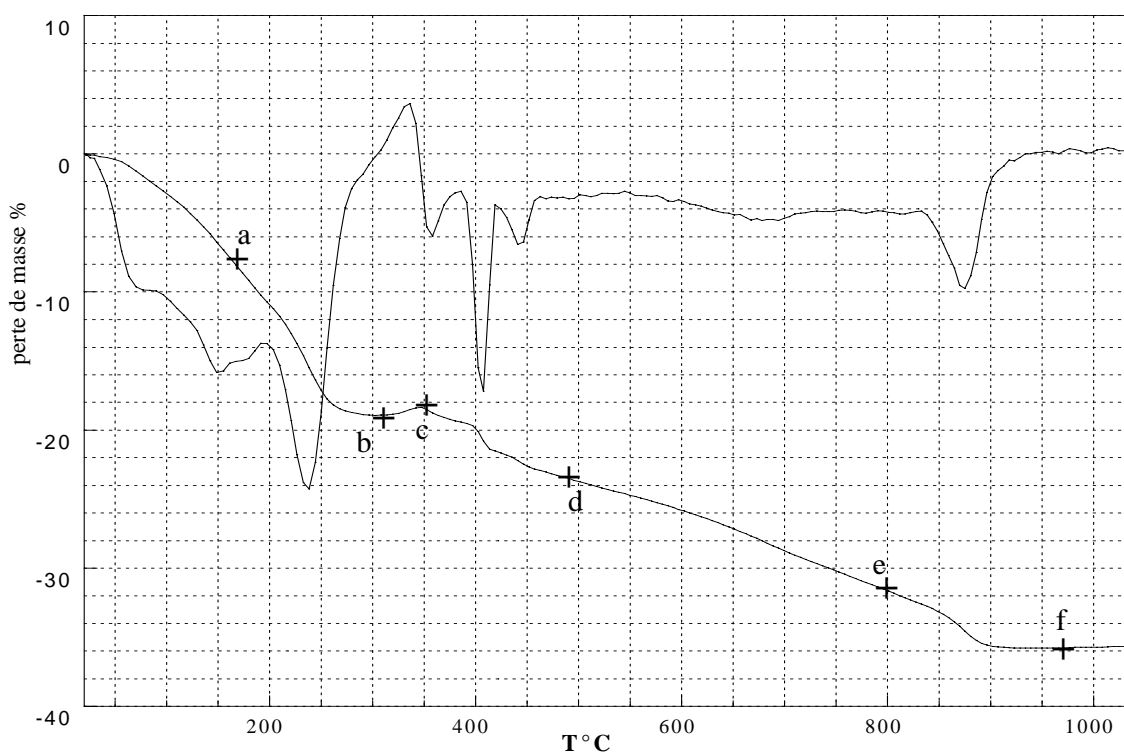


Figure 89: Courbe ATG et dérivée sous air de la phase [Cu-Cr-Cl].

L'étude de [Cu-Cr-Cl] confirme ainsi de façon très claire l'hypothèse d'oxydo-réduction précédemment avancée pour [Zn-Cr-Cl]. Il semblerait que dans le cas de [Cu-Cr-Cl] ce phénomène se trouve exacerbé, probablement par un effet catalytique du cuivre, contrairement à ce qui a été observé en présence de décavanadate dans l'interfeuillet de la phase [Zn-Cr-V₁₀O₂₈] qui empêche le processus d'oxydation du Chrome¹⁸.

Pour [Cu-Cr-Cl] il apparaissait alors intéressant de reprendre l'étude thermogravimétrique dans des conditions telles que l'oxydation du chrome ne puisse pas se produire. Le résultat attendu serait d'observer un comportement analogue à celui relevé pour [Zn-Al-Cl].

Nous avons choisi de réaliser le thermogramme sous azote sec, ce qui par ailleurs se rapproche fortement des conditions de l'étude par DRX sous vide. L'azote sec a été obtenu en faisant passer le gaz de balayage au travers d'une colonne de P₂O₅. Ce balayage est maintenu à débit suffisant durant toute une nuit avant de débiter l'ATG de façon à éliminer tout l'oxygène présent dans l'enceinte de la thermobalance et obtenir un échantillon en équilibre avec une atmosphère sèche. Comme l'atmosphère est différente de celle des autres expériences, un "blanc" a été réalisé dans les mêmes conditions, comme indiqué dans le protocole de l'annexe. Ceci permet de vérifier qu'avant tout chauffage, l'échantillon sous atmosphère sèche a perdu une partie de son eau d'hydratation, soit 2,5% de sa masse.

Le thermogramme sous N_2 sec est présenté par la figure 90 avec, pour comparaison, l'analyse sous air précédente.

Dès le début du chauffage on observe, comme sous air, une perte continue de masse correspondant à la déshydratation et la déshydroxylation qui se succèdent sans présence d'un palier marqué. Il est remarquable que les courbes DTG présentent les mêmes accidents aux mêmes températures, mais avec des amplitudes différentes.

On aurait attendu sous gaz sec que la courbe TG reste en permanence sous la courbe correspondante sous air humide. En fait, à partir de $160^\circ C$ la masse de l'échantillon sous azote sec devient supérieure à celle de l'échantillon sous air. Comme précédemment le maximum de vitesse de déshydroxylation se produit à $235^\circ C$, suivi par un large palier (-18% vers $400^\circ C$) qui ne correspond toutefois pas à une déshydroxylation complète (23,4%- point d'). Il apparaît ainsi que l'oxydation du chrome constitue un facteur favorisant un départ plus rapide et plus complet de l'eau de constitution. Contre toute attente la déshydroxylation complète est plus lente et se termine à des températures plus élevées sous azote sec que sous air humide.

La disparition de tous les accidents gravimétriques attribués précédemment aux phénomènes d'oxydoréduction du chrome confirme parfaitement cette attribution.

Au delà de $640^\circ C$, les profils gravimétriques sont notablement différents et la perte de masse finale à $1000^\circ C$ est plus grande que sous air. Ceci provient du fait que le mécanisme d'élimination des chlorures ne peut pas être le même entre les deux expériences. En effet pour éliminer les chlorures sous forme de HCl, nous faisons précédemment appel à un phénomène d'hydrolyse mettant en jeu l'humidité contenue dans le balayage d'air. En l'absence d'eau, ce phénomène d'hydrolyse est sévèrement limité à l'utilisation des hydroxyles résiduels présents dans l'échantillon. Dans ces conditions, le départ de chlorures ne peut se faire que par volatilisation d'une partie des chlorures métalliques : $CuCl_2$ présente un point de fusion de $620^\circ C$ et d'ébullition de $993^\circ C$. Ces valeurs sont en accord avec la présence d'une tension de vapeur notable de chlorure métallique à partir de $700^\circ C$. De la même façon que sous air on observe la réduction du Cu^{II} en Cu^I mais avec un accident moins marqué sur la courbe DTG.

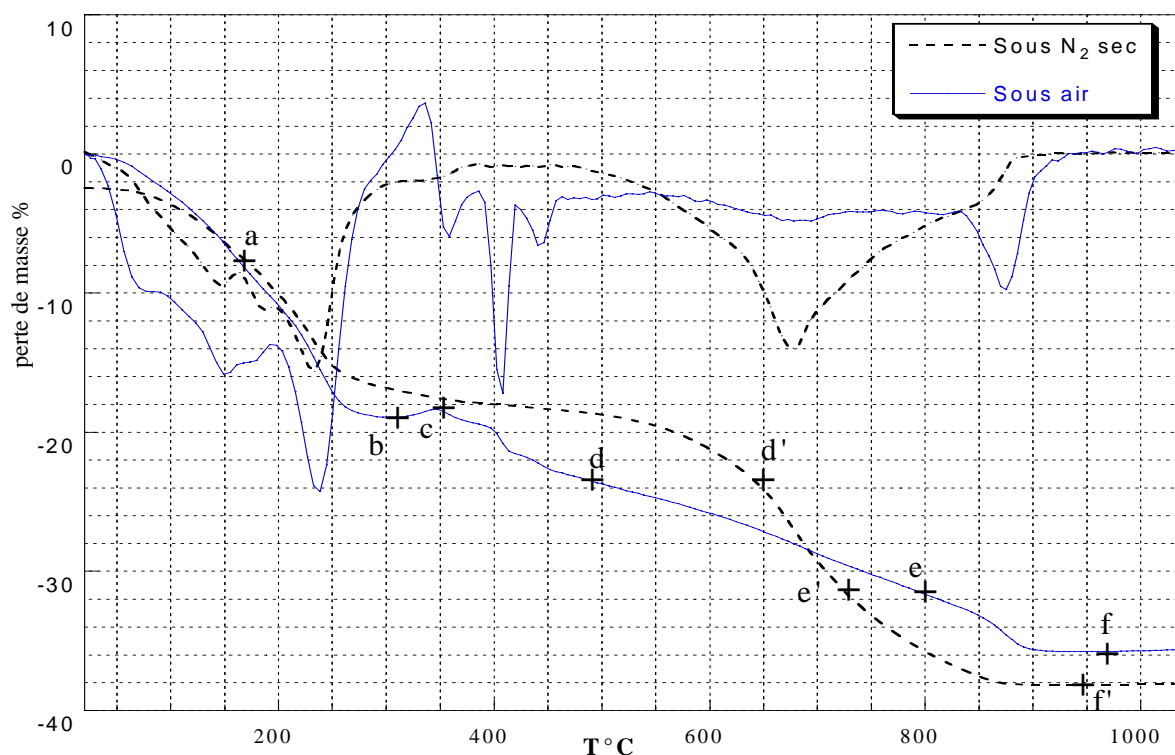


Figure 90: Courbes ATG et dérivées sous azote sec et sous air de la phase [Cu-Cr-Cl].

IV-2-3-2- diffraction X *in situ* sous pression de vapeur d'eau

La figure 91 présente les diffractogrammes correspondant à quelques températures sélectionnées comme points marquants de l'évolution thermique des échantillons. A chaque diffractogramme obtenu à T°C est associé celui obtenu par retour à 25°C.

Le déplacement aux 2θ croissants observé pour les raies (00l), correspond à la diminution de la distance interfoliaire reportée sur la figure (92-1) en fonction de la température du chauffage.

Cette distance diminue d'une façon faible mais continue au début du chauffage, et s'accélère brutalement à partir de 120°C. Au-delà de cette température on met en évidence une importante réduction de la distance basale, réduite à 7,25Å à 160°C, et qui résulte bien évidemment de l'élimination de l'eau interfoliaire en bon accord avec les résultats d'analyse thermogravimétrique (point a sur le thermogramme).

Le retour à 25°C après chaque chauffage à T°C, montre une réversibilité complète jusqu'à 160°C, qui se manifeste par la restauration de la distance interfoliaire initiale. A partir de 160°C, la qualité cristalline de la phase [Cu-Cr-Cl] se dégrade, ce qui est attribué au début du processus de déshydroxylation comme nous l'avons vu sur l'ATG.

La structure lamellaire est complètement détruite à 240°C, ce qui correspond sur l'ATG à une perte de l'ordre de 55% de la totalité des hydroxydes. L'amorphisation qui survient ici à des températures bien inférieures à celle relevée pour [Zn-Cr-Cl] (320°C), montre la forte influence que peut avoir la nature du cation divalent sur la stabilité thermique des phases HDL.

Un point qui mérite d'être signalé, est la forte diminution de la distance intermétallique pour la phase [Cu-Cr-Cl] par rapport aux deux autres phases. Cette diminution survient à la température à laquelle on observe une forte contraction de la distance interfoliaire. Ce comportement particulier est très probablement lié à la coordinence octaédrique déformée de Cu^{II} dans le feuillet brucitique comme il a été montré précédemment au laboratoire^{17, 18} par étude EXAFS au seuil K du cuivre.

Le rapport des intensités des raies (I_{006}/I_{003}) en fonction de la température est représenté sur la figure 93. Comme précédemment, les évolutions observées s'accompagnent par une diminution du rapport I_{006}/I_{003} nettement corrélée à la variation des paramètres de maille.

Entre 25°C et 160°C, chaque retour intermédiaire à 25°C permet la restauration du rapport I_{006}/I_{003} initial et montre la réversibilité des phénomènes d'hydratation-déshydratation interfoliaires dans ce domaine de température.

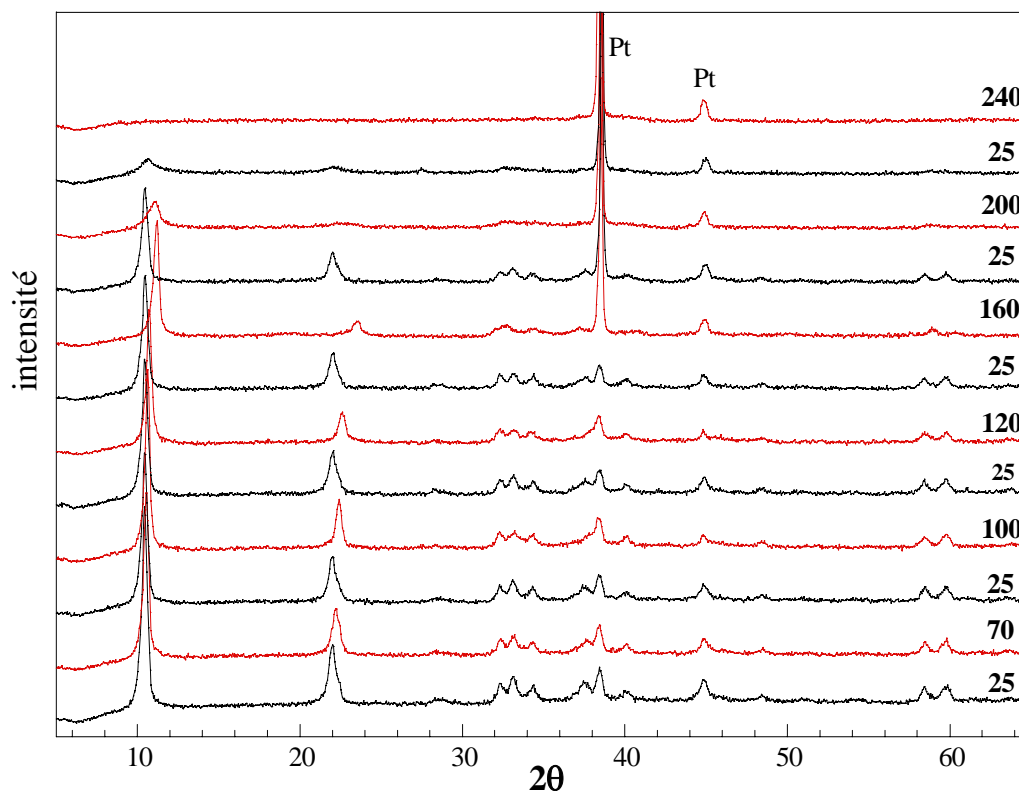


Figure 91: diffractogrammes X de [Cu-Cr-Cl] traité thermiquement sous pression de vapeur d'eau.

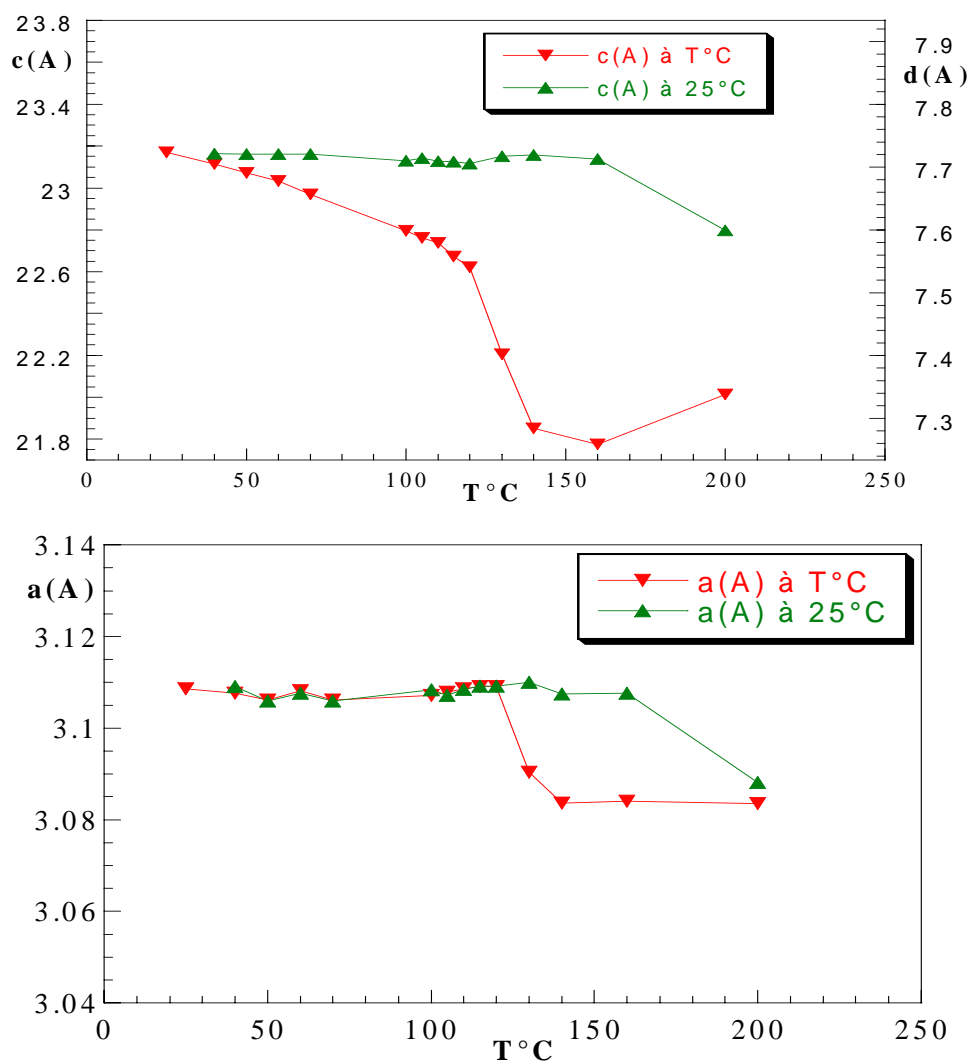


Figure 92: Evolution des paramètres de maille de la phase [Cu-Cr-Cl] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau.

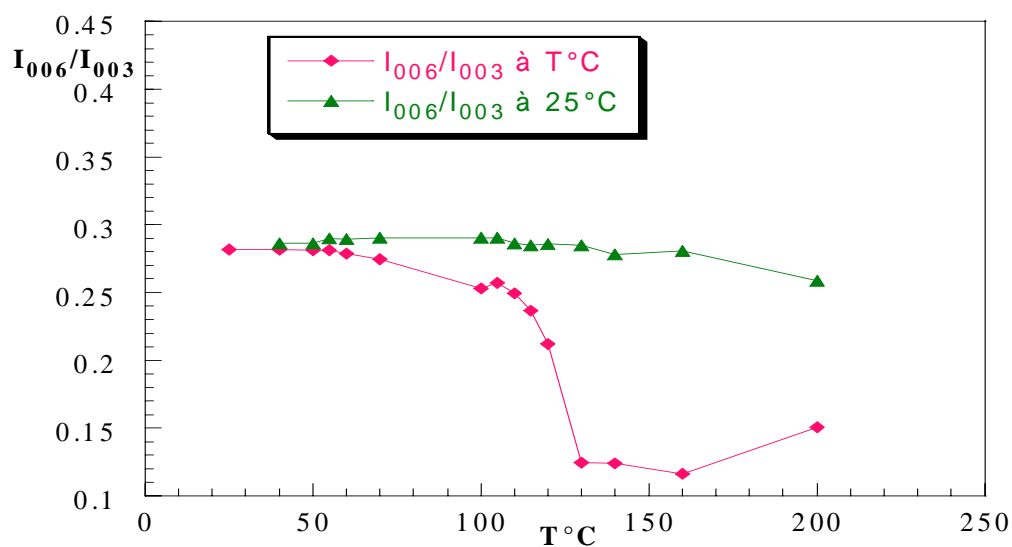


Figure 93: Evolution du rapport d'intensité des raies (006) et (003) de la phase [Cu-Cr-Cl] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau.

IV-2-3-3- diffraction X in situ sous vide

La figure 94 montre une sélection de diffractogrammes en température associé aux mêmes mesures après chaque retour à 25°C.

Le paramètre de maille $a=3,10$ Å ne montre pas d'évolution significative; celle de c est présentée sur la figure 95. Comme nous l'avons vu précédemment pour [Zn-Cr-Cl] et [Zn-Al-Cl] on retrouve le phénomène de sur-évaluation de la température de l'échantillon discuté précédemment.

L'évolution des paramètres de maille cristalline, montre que jusqu'à 120°C le paramètre c varie très peu et prend des valeurs inférieures à ce qui était observé précédemment en présence d'une pression de vapeur d'eau. Pour les températures plus élevées, l'augmentation de la distance interfoliaire est interprétée en termes de dilatation thermique de l'échantillon. L'élargissement de ces raies rend compte du désordre structural provoqué par le chauffage.

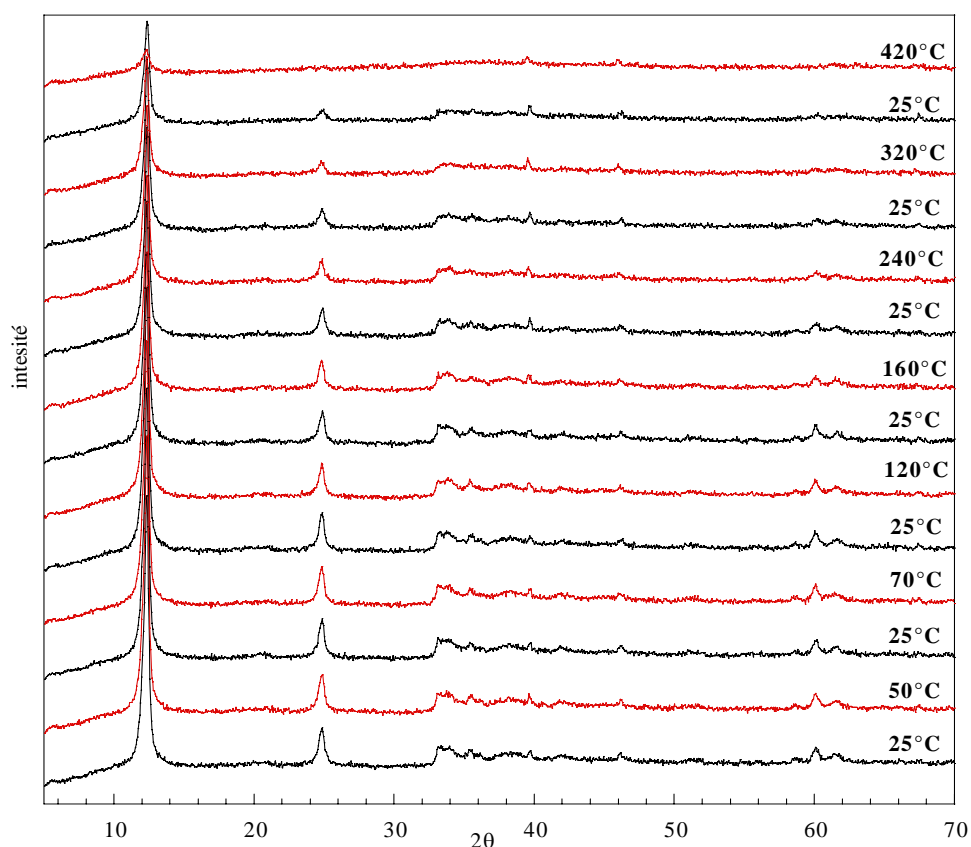


Figure 94: diffractogrammes X de [Cu-Cr-Cl] traité thermiquement sous vide.

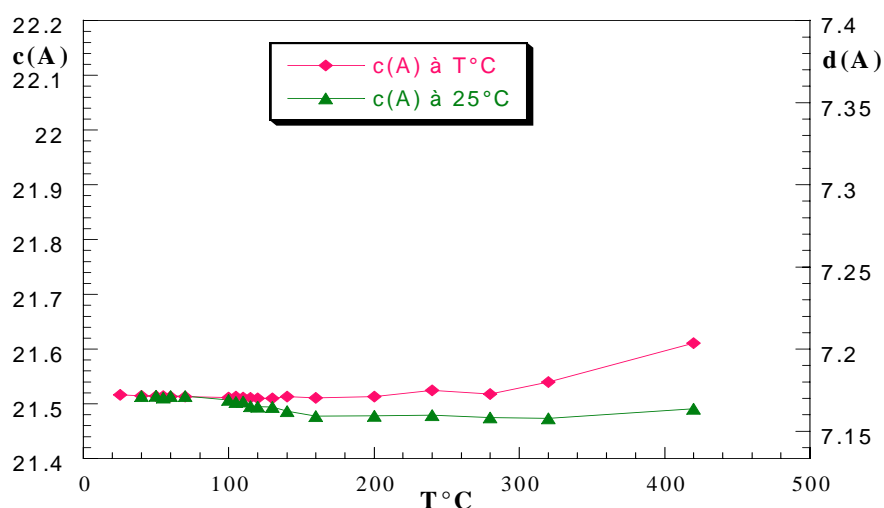


Figure 95: Evolution du paramètre de maille c de la phase [Cu-Cr-Cl] après un traitement thermique sous vide.

IV-3- Les phases intercalant des sulfates

Comme nous l'avons vu précédemment, en présence d'anions sulfate entre les feuillets il est possible d'obtenir deux types de composés différents dont l'un présente la particularité d'accueillir des cations solvatés, tel le sodium, qui structurent l'espace interfeuille. La distance basale est alors portée à 11 Å environ et la quantité d'anion sulfate accrue en conséquence pour maintenir l'électro-neutralité. L'autre type structural, exempt de cations solvatés, présente une distance interfoliaire voisine de 8,9Å et se décrit de façon analogue aux HDL intercalant d'autre anions.

IV-3-1- Phases [Zn-Cr-SO₄]

IV-3-1-1- Analyse thermogravimétrique

Cette étude comparative porte sur la phase [Zn-Cr-SO₄-Na] correspondant à $x_0=0,33$ obtenue par coprécipitation directe et [Zn-Cr-SO₄] obtenue par lavage de la précédente. La présence de sodium a été signalée par Drits¹⁹ pour une hydrotalcite [Mg-Al-SO₄] et par Khaldi²⁰ pour [Zn-Cr-SO₄] dont l'analyse chimique correspond aux formules suivantes:

$[\text{Zn}_{0,667}\text{Cr}_{0,33}(\text{OH})_2][(\text{SO}_4^{2-})_{0,22}\text{Na}^+_{0,11}\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}]$ noté ici par [Zn-Cr-SO₄-Na].

$[\text{Zn}_{0,667}\text{Cr}_{0,33}(\text{OH})_2][(\text{SO}_4^{2-})_{0,167}\cdot 0,85\text{H}_2\text{O}]$ noté ici par [Zn-Cr-SO₄].

Nous portons sur la figure 96 les thermogrammes obtenus sous air des phases [Zn-Cr-SO₄-Na] et [Zn-Cr-SO₄]. Les deux phases présentent des pertes de masse à des températures analogues qui correspondent à l'élimination des mêmes espèces mais avec des amplitudes différentes.

La perte de masse enregistré entre 20 et 200°C, qui correspond à la perte de l'eau faiblement liée et l'eau interlamellaire, se manifeste par deux pics sur la courbe dérivé pour les deux phases. Le premier pic varie en intensité d'une phase à l'autre, celui de la phase [Zn-Cr-SO₄] présente un maximum à 66°C alors que pour la phase [Zn-Cr-SO₄-Na] le maximum est à 100°C. Cette différence s'explique par la solvation du sodium qui augmente la stabilité des molécules d'eau pour la phase [Zn-Cr-SO₄-Na]. Le second pic est plus intense pour la phase [Zn-Cr-SO₄] il présente un maximum à 200°C pour les deux phases. Les pertes de masses calculées correspondant à l'élimination de l'eau adsorbée et interfoliaire sont de 16,1% (point a) et 12,2% (point a') pour les phases [Zn-Cr-SO₄-Na] et [Zn-Cr-SO₄-Na] respectivement.

De 200 à 400°C, la perte de masse observée correspond au départ des groupements OH du feuillet. Cette déshydroxylation se manifeste sur les courbes dérivées par un pic à 325°C. La perte de masse relevée sur les courbes ATG (26%, point b pour la phase [Zn-Cr-SO₄-Na] et 24,7%, point b' pour la phase [Zn-Cr-SO₄]) reste inférieure au pourcentage théorique relatif à la déshydroxylation qui devrait correspondre à 29% pour la phase [Zn-Cr-SO₄-Na] et 26,6% pour [Zn-Cr-SO₄]. Le départ complet de tous les hydroxyles des feuillets à ces points, s'accompagne donc de l'oxydation d'une partie du Cr^{III} en Cr^{VI} comme nous l'avons vu pour la phase chlorure.

Au delà de 500°C, on observe un palier pour les deux phase qui se termine par une variation gravimétrique qui s'accompagne d'un pic respectivement à 805 et 820°C pour les phases [Zn-Cr-SO₄-Na] et [Zn-Cr-SO₄]. Cette variation est brutale et le pourcentage relatif s'accorde bien dans le cas de la phase [Zn-Cr-SO₄] avec le départ des anions sulfate sous forme SO₃. Par contre pour la phase [Zn-Cr-SO₄-Na], le départ des anions sulfates est partiel même à 1050°C, ce qui est probablement du à la présence du sodium.

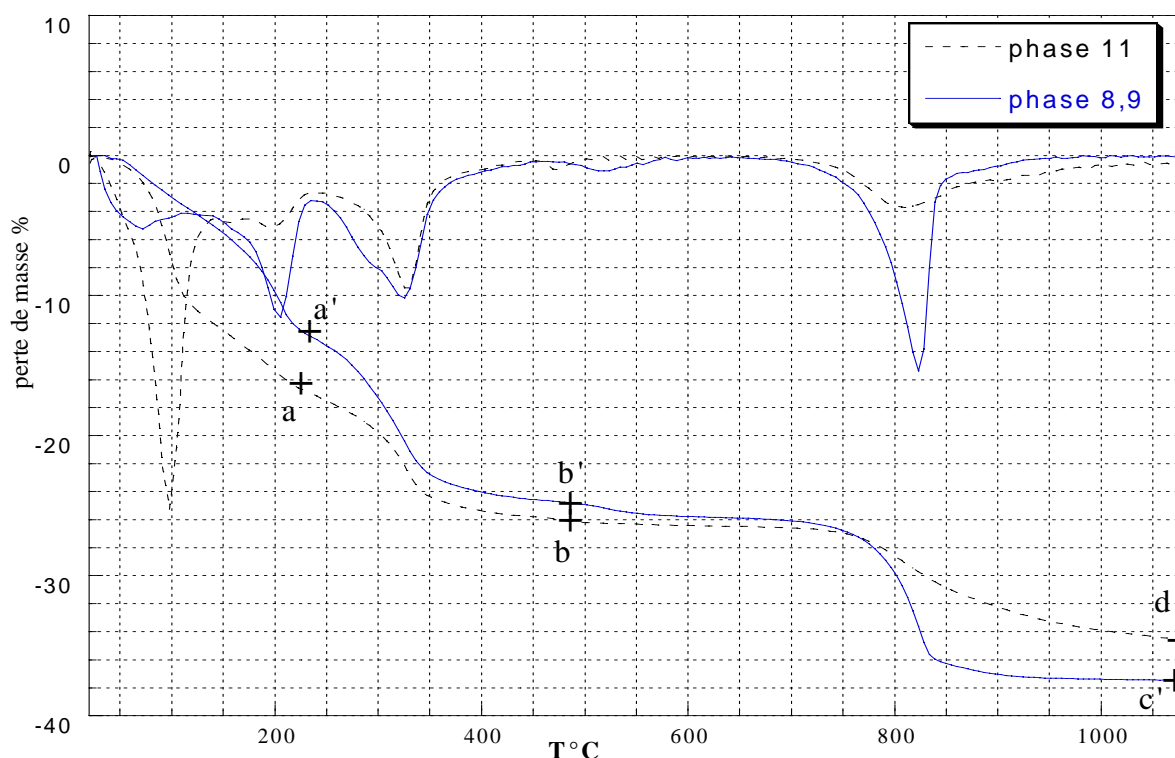


Figure 96: Courbe ATG et dérivée sous air des phases $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]^{11}$ et $[\text{Zn-Cr-SO}_4]^{8,9}$

IV-3-1-2- diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau

- Phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$

L'évolution de la distance basale **d** des feuillets et de la distance intermétallique **a₀** de la phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ soumise à chauffage à T°C suivi d'un retour à 25°C afin de tester la réversibilité est présenté sur la figure 98. Les diffractogrammes X significatifs obtenus à différentes températures sont reportés sur les figures 97.

Pour des températures inférieures à 60°C, les paramètres **d** et **a₀** ne sont pas modifié de façon notable. On relève toutefois à 60°C une faible contraction de **d** et après retour à 25°C, une légère expansion de **a₀**. La phase originale $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]^{11}$ est maintenue dans le domaine de température 25°C à 60°C.

A partir de 70°C et jusqu'à 200°C, la phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ présente des transformations structurales réversibles à chaque passage entre T°C et 25°C, la distance basale des feuillets passant d'une nouvelle variété avec une distance de l'ordre de 8,9Å et un retour à la distance primitive de 11Å. De la même façon la distance **a₀** est légèrement plus grande à 25°C qu'à T°C.

Cette réversibilité, bien que complète en ce qui concerne la nature des deux phases en présence, n'est cependant pas totale. On note en effet que les paramètres **d** et **a₀** évoluent de

façon systématique en fonction de la température T°C atteinte. Une diminution modeste mais systématique pour **d** que ce soit à T°C (de 8,81Å à 8,07Å) qu'à 25°C (de 11,12Å à 10,77Å). Une légère évolution structurale est donc mise en évidence et rend compte de l'historique des cycles thermiques subis par l'échantillon.

Le paramètre **a₀** pour la variété à T°C présente une diminution progressive, alors que pour la variété obtenue à 25°C, il prend une valeur quasi-constante jusqu'à 150°C, sa valeur chute brusquement aux températures supérieures et les deux valeurs de **a₀** deviennent très proches.

Entre 200°C et 240°C survient un nouveau phénomène. Il s'agit de la perte de réversibilité des transformations, une nouvelle phase présentant une contraction supplémentaire de la distance interfoliaire est mise en évidence entre 240°C et 320°C. La distance **d** passant de 7,15 Å à 240°C à 6,82Å à 320°C.

La phase [Zn-Cr-SO₄-Na]¹¹ dont la structure est analogue au minéral shigaïte est toujours présente (3R) jusqu'à une température de 60°C. Au delà de cette température, une transformation structurale se produit avec perte de toutes les raies de surstructure, jusqu'à 200°C. Les diffractogrammes sont indexés de la même façon que ceux obtenus après lavage de la phase [Zn-Cr-SO₄-Na]. Le retour à température ambiante permet de retrouver la phase initiale avec toutes les raies de surstructure. Ces transformations correspondent à la perte des molécules d'eau et donc à la perte de l'environnement octaédrique du sodium dans le domaine interlamellaire responsable de l'apparition de ces raies de surstructure. Ceci est en accord avec les transformations observées par Rodriguez-Navarro²¹ sur Na₂SO₄ · 10H₂O, qui mettent en évidence d'une part la cristallisation du sulfate de sodium anhydre (thénardite) à partir du décahydrate (mirabilite) en augmentant la température au dessus de 32,4°C (point de fusion de la mirabilite), et d'autre part la recristallisation de la mirabilite à partir de la thénardite à une humidité relative supérieure à 40% à température ambiante.

A des températures plus élevées la distance interfoliaire diminue à environ 7,15Å à 240°C et continue de décroître faiblement mais régulièrement jusqu'à 320°C (6,82 Å). Cette distance très faible est inférieure à celle du composé chloruré alors que les anions sulfates sont plus volumineux. Cette contraction de la distance interfoliaire intervient au cours de la déshydroxylation et est en accord avec l'existence d'anions sulfates greffés sur les feuillets brucitiques. Le greffage correspond à la formation de liaisons M-O-S. Des comportements analogues ont été observés pour [Zn-Cr-SiO₄]²² et [Zn-Cr-SO₄] calciné à 130°C sous air pendant une nuit²¹.

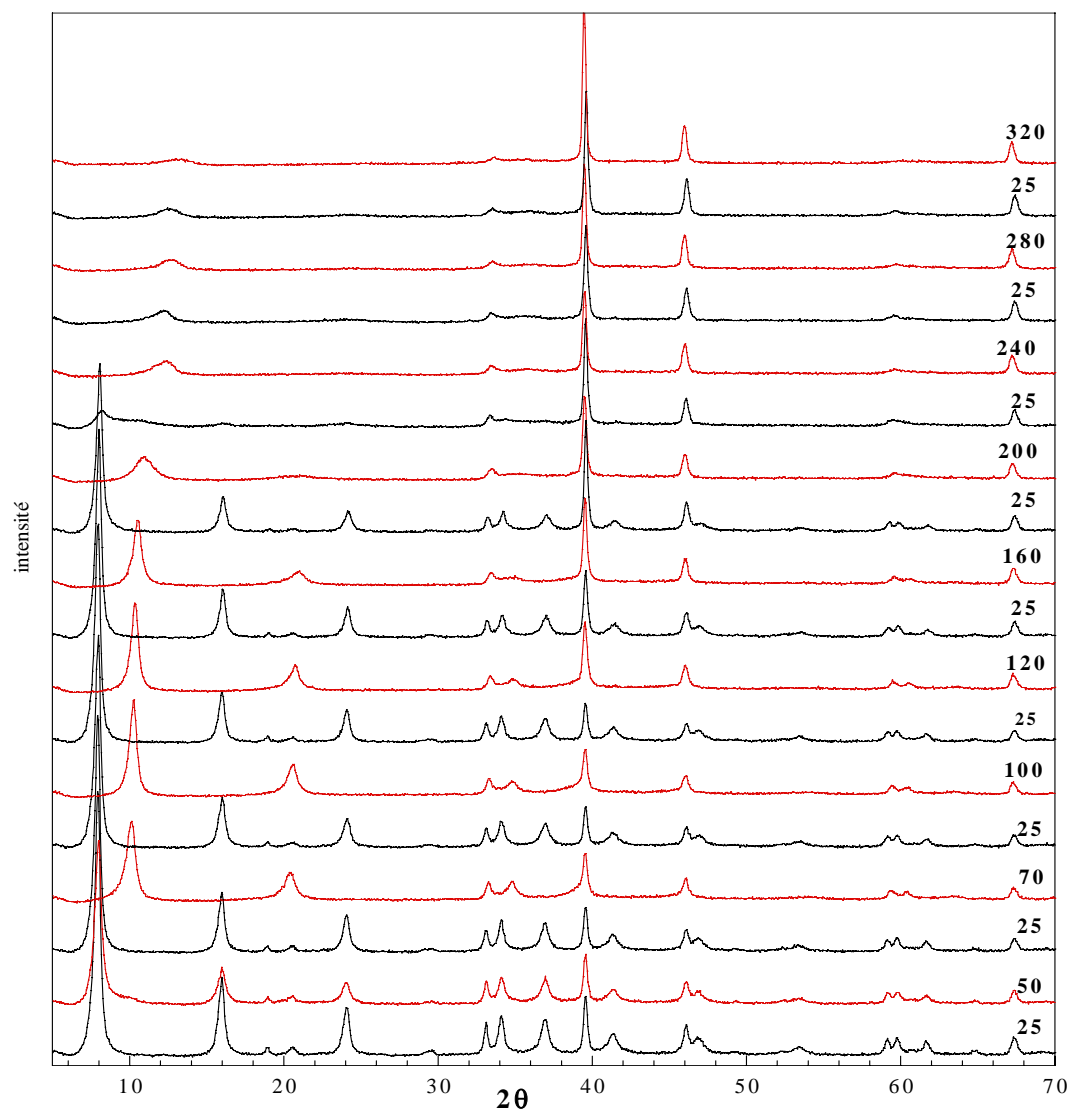
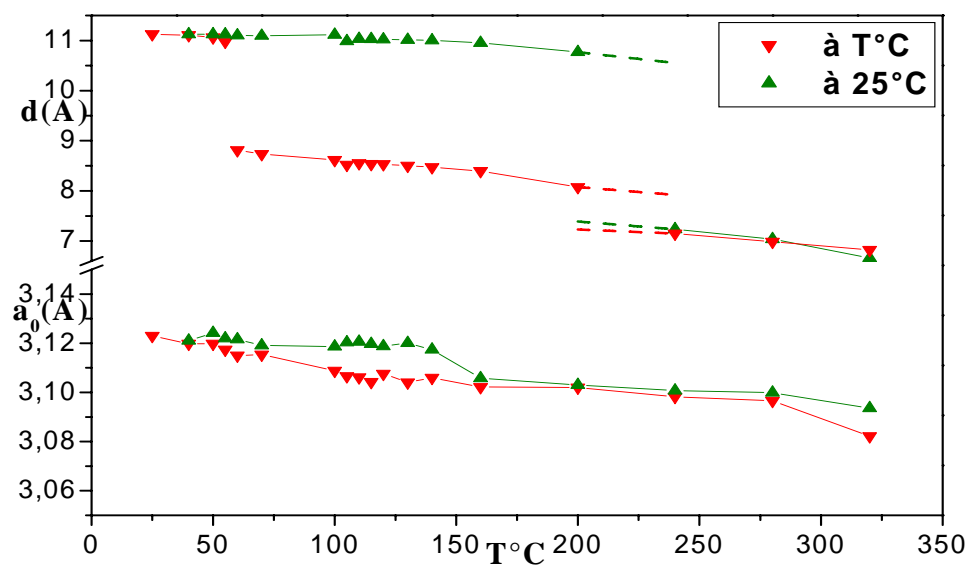
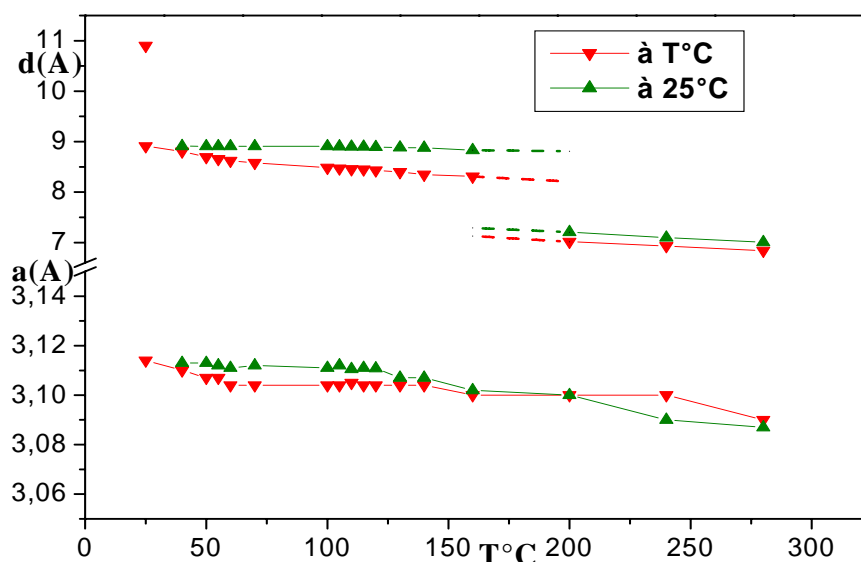


Figure 97: diffractogrammes X de $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ traité thermiquement sous pression de vapeur d'eau.



1- Phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ (3R).



2- Phase [Zn-Cr-SO₄] (1H).

Figure 98: Evolution des paramètres de maille des phases [Zn-Cr-SO₄] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau constante.

- Phase [Zn-Cr-SO₄]

La phase [Zn-Cr-SO₄], a subi le même traitement thermique au mêmes températures et sous pression de vapeur d'eau constante. Les diffractogrammes X sont présentés sur la figure 99. L'évolution de la distance interlamellaire et de la distance intermétallique a_0 de la phase [Zn-Cr-SO₄] à $T^\circ\text{C}$ suivi d'un retour à 25°C est présentée sur la figure 98-2.

Les paramètres d et a_0 ne subissent pas de modification notable au dessous de 60°C , néanmoins à 50°C on note une légère diminution de d et un changement du mode d'empilement passant de 1H à 3R²³.

A partir de 60°C et jusqu'à 160°C , le paramètre d évolue de façon régulière en fonction de la température suite à la perte des molécules d'eau. Le paramètre a quand à lui reste quasiment constant entre 70°C et 140°C .

Après retour à température ambiante la phase originale 1H se reforme. La phase présentée sur la figure par un point dont les coordonnées sont ($10,9\text{\AA}$ - 25°C), est une phase hydratée de la phase [Zn-Cr-SO₄] que nous n'avons pas obtenue à cause de la faible durée (15min) lors de chaque retour à 25°C , ainsi au faible taux d'humidité imposé par les conditions de l'expérience.

À 200°C on assiste à une importante contraction de la distance interfoliaire (7,02Å), qui correspond vraisemblablement au départ de la majorité de l'eau interfoliaire et au greffage des anions sulfate sur les feuillets brucitiques.

L'amorphisation se produit principalement entre 280 et 320°C. Pour mémoire, à cette dernière température la phase [Zn-Cr-SO₄-Na] présentait encore des raies larges caractéristiques des phases HDL. Il apparaît ainsi que la présence de sodium renforce la stabilité thermique de [Zn-Cr-SO₄-Na] par rapport à la phase [Zn-Cr-SO₄] exempte de sodium.

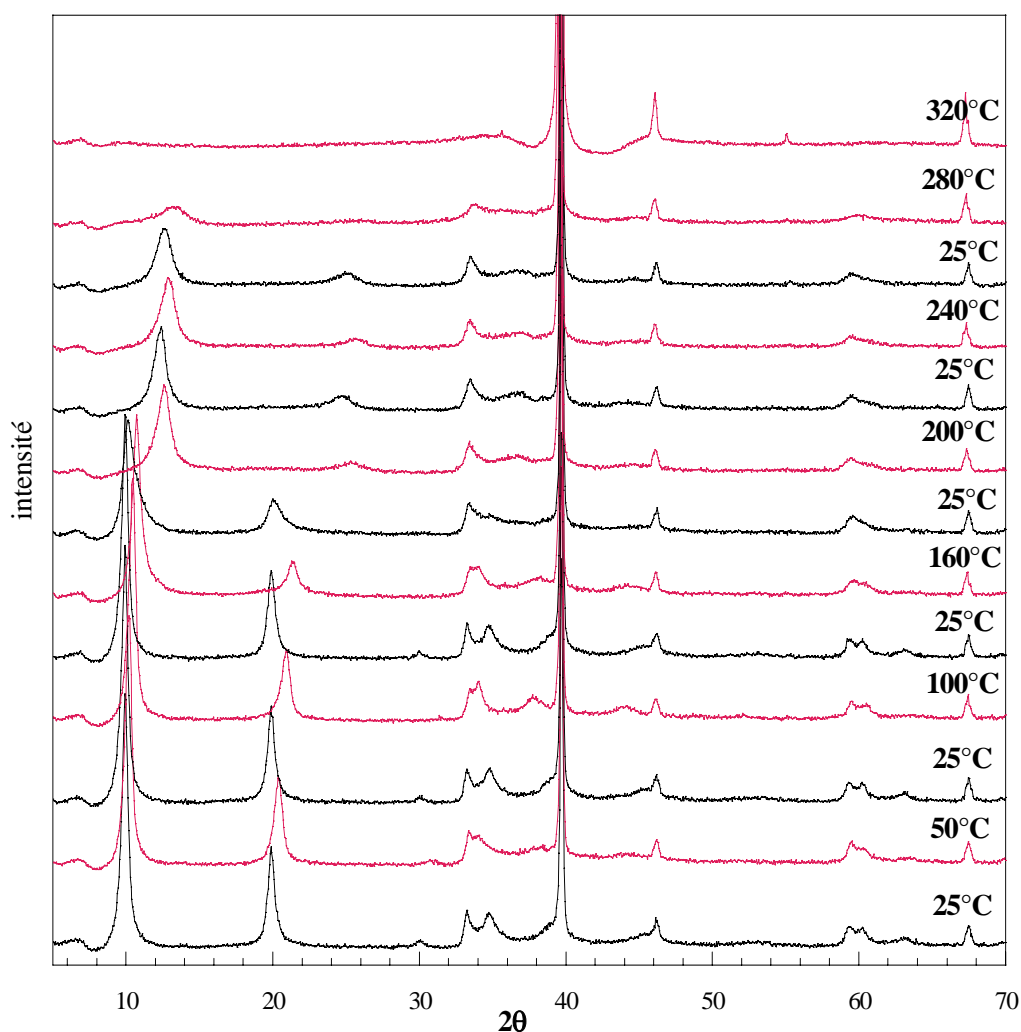


Figure 99: diffractogrammes X de [Zn-Cr-SO₄] traité thermiquement sous pression de vapeur d'eau constante.

IV-3-1-3- diffraction X in situ sous vide secondaire:

Phase [Zn-Cr-SO₄]

Comme nous l'avons vu auparavant, la mise sous vide secondaire de la phase [Zn-Cr-SO₄], conduit à la déshydratation, et on obtient une phase de distance voisine de 8,23Å.

Cette phase a été suivie par diffraction de rayons X *in situ* sous vide secondaire, et nous présentons sur la figure 100 quelques diffractogrammes à des températures sélectionnées, ainsi que ceux réalisés à 25°C après chauffage à chaque température T°C.

Les diffractogrammes X mettent en évidence une contraction progressive de la distance des feuillets, aucun indice de changement d'empilement n'est observé et la phase lamellaire se dégrade en fonction de la température.

L'évolution de la distance interfoliaire est présentée sur la figure 101. Jusqu'à 320°C on n'enregistre qu'une faible décroissance de cette distance, car une part notable de l'eau interfoliaire a été préalablement perdue lors du traitement sous vide. Les retours à température ambiante, après chaque montée en température ne montrent pas d'évolution significative.

Au delà de 320°C, on assiste à une forte diminution de la distance interfoliaire. La distance atteinte à 420°C est de 7,4Å.

L'étude de la phase [Zn-Cr-SO₄-Na] a été réalisée mais ne sera pas développée ici, les résultats étant similaires à ceux obtenu pour la présente phase [Zn-Cr-SO₄].

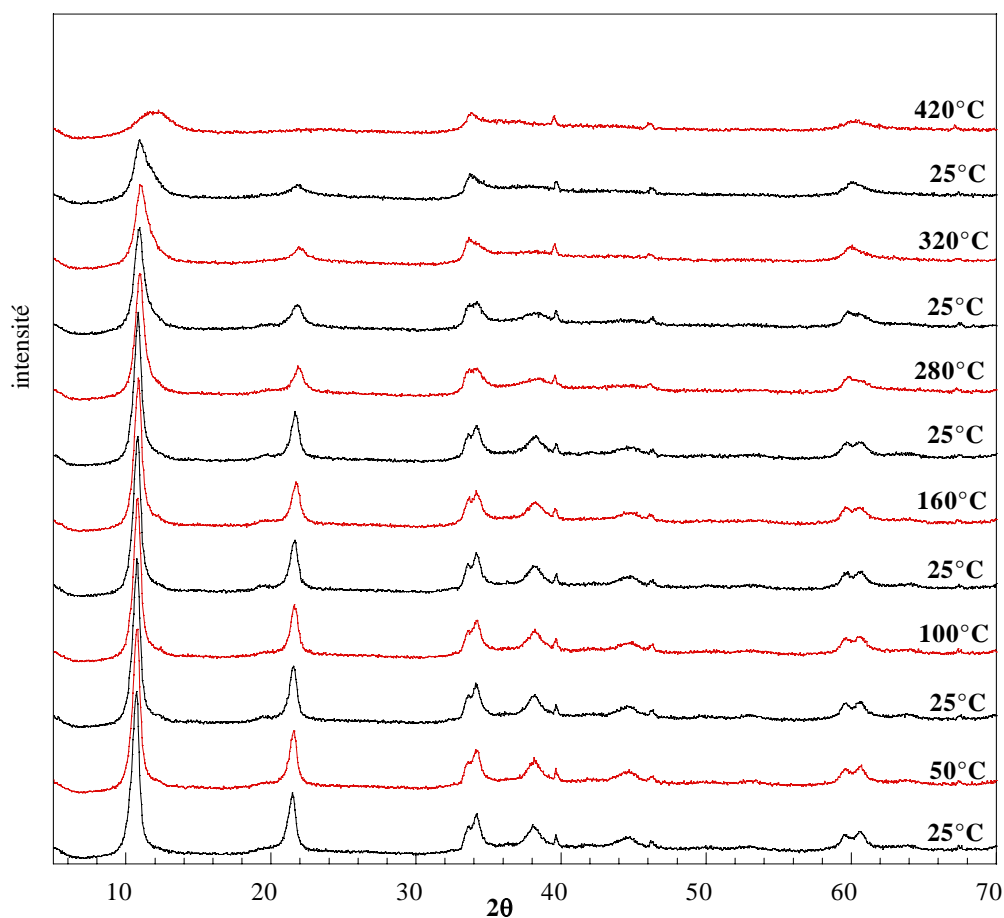


Figure 100: traitement thermique *in situ* sous vide secondaire de la phase [Zn-Cr-SO₄].

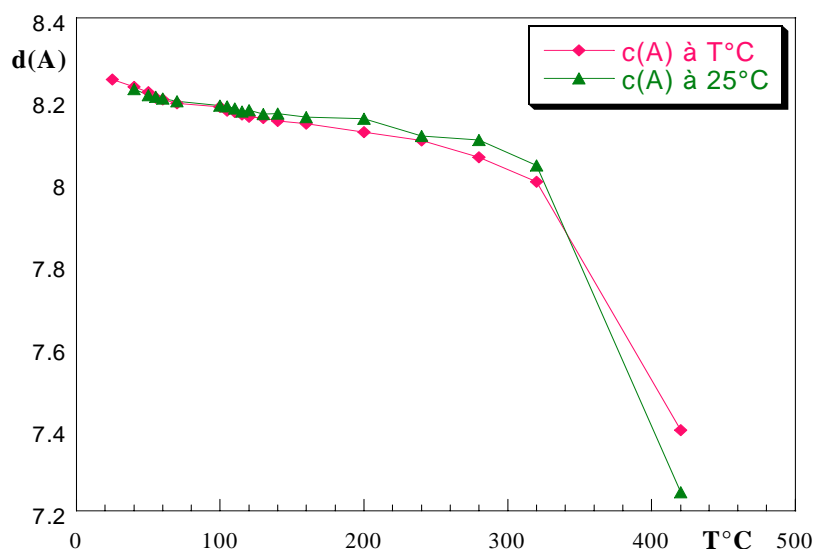


Figure 101 : Evolution du paramètre de maille c de la phase $[Zn-Cr-SO_4]$ après un traitement thermique sous vide.

IV-3-2- Phases $[Zn-Al-SO_4]$

IV-3-2-1- Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes des phases $[Zn-Al-SO_4-Na]$ et $[Zn-Al-SO_4]$ présentés sur la figure 102 permettent de distinguer comme précédemment trois étapes de décomposition thermique.

La première étape entre 20 et 180°C, correspond à la perte de l'eau adsorbée et l'eau interlamellaire. Elle se manifeste pour les deux phases par deux pics d'importances très différenciées sur la courbe dérivée. La perte de masse calculée est de 17,1% (1,25 H_2O) et 11,8% (0,75 H_2O) respectivement pour $[Zn-Al-SO_4-Na]$ et $[Zn-Al-SO_4]$, et correspond aux points b et b' des thermogrammes. On retrouve ici encore un fort recouvrement entre les étapes de déshydratation et déshydroxylation.

A partir de 180 °C, c'est la déshydroxylation qui est prédominante. Elle survient à des températures inférieures à celles observées pour le système $[Zn-Cr]$, elle s'accélère entre 220°C et 320°C et se termine par un palier de masse bien marqué à des températures supérieures à 350°C. Les pertes de masse relevées sur les courbes ATG (30,8% point c pour $[Zn-Al-SO_4-Na]$ et 27,4% point c' pour $[Zn-Al-SO_4]$) correspond bien aux valeurs théorique relatives au départ de deux groupements hydroxyles. On note que la déshydroxylation de $[Zn-Al-SO_4]$ a clairement eu lieu en deux étapes, ce qui se manifeste sur la DTG par deux pics à 270°C et 318°C.

A partir de 700°C un nouvel accident gravimétrique est observé. Pour $[\text{Zn-Al-SO}_4]$, il s'accorde bien avec le départ des anions sulfate (39,1% - point d'). Par contre pour $[\text{Zn-Al-SO}_4\text{-Na}]$, seulement 70% des anions sulfate sont éliminé même à 1050°C (point d), comme précédemment observé pour $[\text{Zn-Cr-SO}_4\text{-Na}]$. Ici encore, cette stabilisation des sulfates apparaît lié à la présence de sodium.

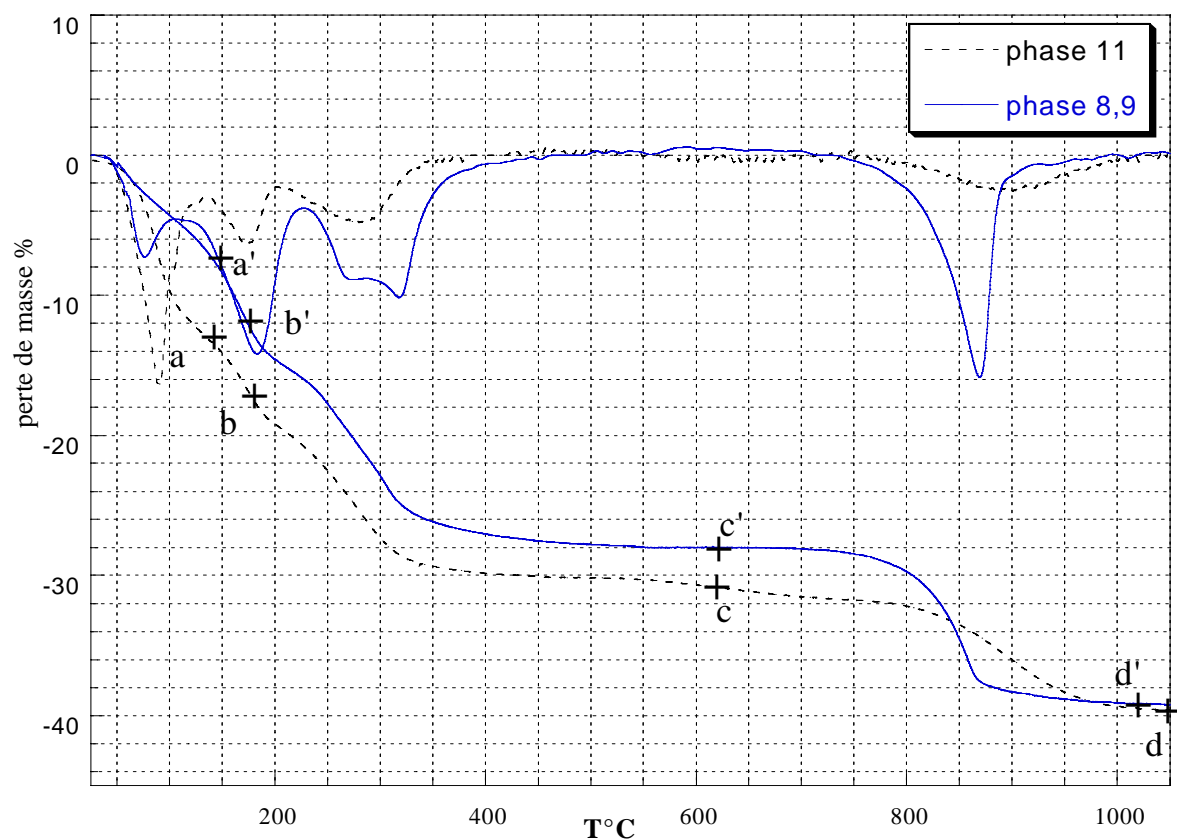


Figure 102: Courbe ATG et dérivée sous air des phases $[\text{Zn-Al-SO}_4\text{-Na}]$ et $[\text{Zn-Al-SO}_4]$

IV-3-2-2- diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau :

Phase $[\text{Zn-Al-SO}_4\text{-Na}]$

La figure 103 montre l'évolution de la phase $[\text{Zn-Al-SO}_4\text{-Na}]$ en fonction de la température de chauffage.

L'évolution de la distance interlamellaire et de la distance intermétallique présentée sur la figure 104-1, n'est pas modifiée de façon notable à des températures inférieures à 60°C. La phase initiale à 11Å est stable entre 25°C et 60°C.

Le départ des premières molécules d'eau survient à une température de 70°C, identique à celle observée dans le cas de [Zn-Cr-SO₄-Na], et se traduit par une contraction de la distance **d** à environ 8,9Å et une légère diminution de **a**₀ avec la perte de toutes les raies de surstructure et le changement du mode d'empilement des feuillets de 3R à 1H.

Entre 70°C et 140°C, la phase [Zn-Al-SO₄-Na] présente des transformations structurales réversibles à chaque passage entre T°C et 25°C, passant de la nouvelle variété (1H; 8,9Å) à la phase primitive (3R ; 11Å).

Au delà de 140°C, la distance basal continue à se contracter et la réversibilité des transformations est perdue. Comme dans le cas du système [Zn-Cr], ceci résulte du greffage des sulfates sur les feuillets.

Sur les diffractogrammes enregistrés à 100°C, 140°C et 160°C, la raie de diffraction vers 20° (2θ) correspondant au second ordre par rapport à la structure lamellaire, présentent des indices de dédoublement. Ce comportement pourrait résulter de phénomènes de ségrégation du sodium.

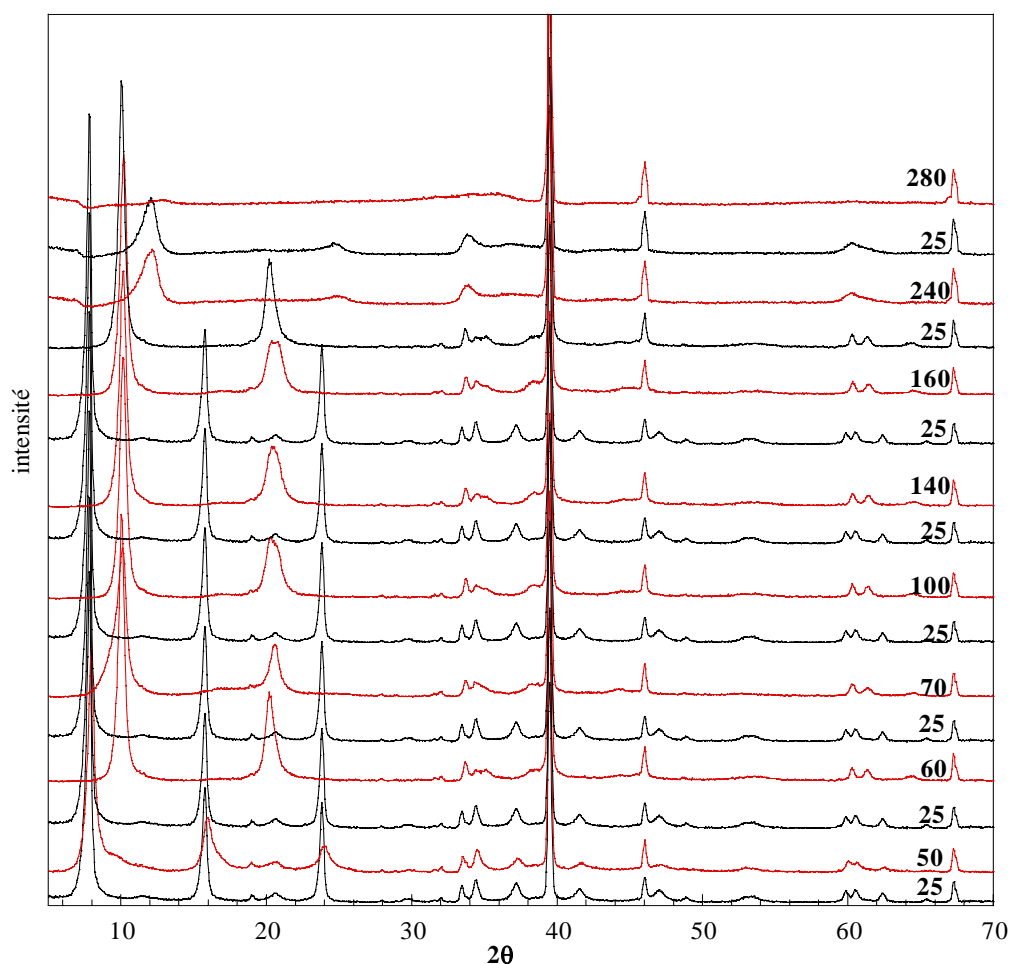
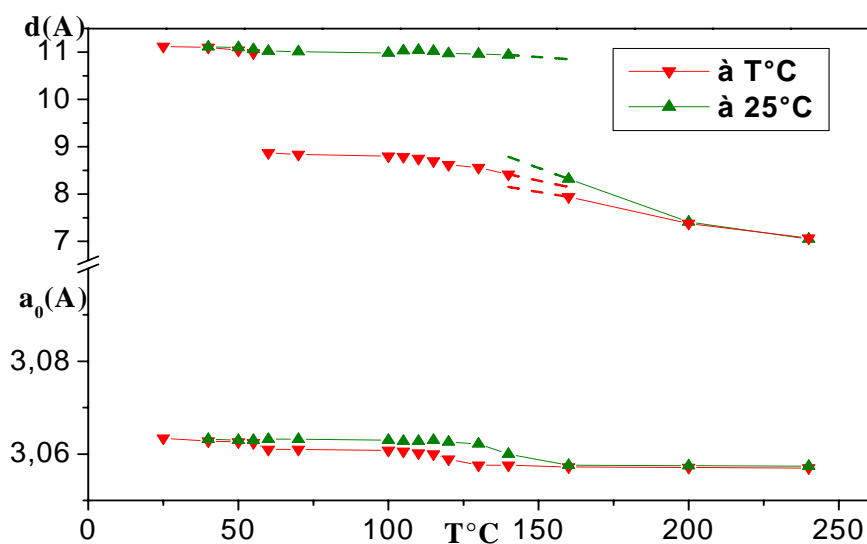
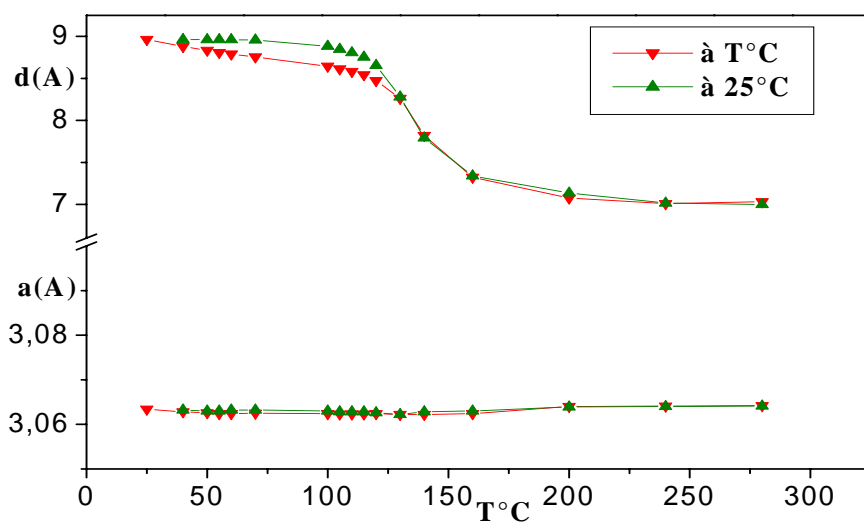


Figure 103: diffractogrammes X de [Zn-Al-SO₄-Na] in situ sous pression de vapeur d'eau.



1- Phase [Zn-Al-SO₄-Na] (3R).



2- Phase [Zn-Al-SO₄] (1H).

Figure 104: Evolution des paramètres de maille des phases [Zn-Al-SO₄] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau constante.

Phase [Zn-Al-SO₄]

Les résultats obtenus pour la phase [Zn-Al-SO₄] (figure 105) sont similaires à ceux obtenus pour la phase [Zn-Cr-SO₄]. Il est tout de même important de signaler qu'aussi bien pour la phase [Zn-Al-SO₄] que [Zn-Cr-SO₄], la structure rhomboédrique (3R), issue du traitement thermique, est conservée jusqu'à 280°C. La distance interfeuille évolue peu entre 160 et 280°C. Ceci montre que le matériau est stable dans cette gamme de température.

A température ambiante les diffractogrammes X peuvent être indexés de nouveau dans un empilement 1H, après un chauffage à 115°C. Au-delà de cette température la réversibilité

diminue contrairement à $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ où la réversibilité vers la phase initiale est obtenue même après un traitement à 160°C .

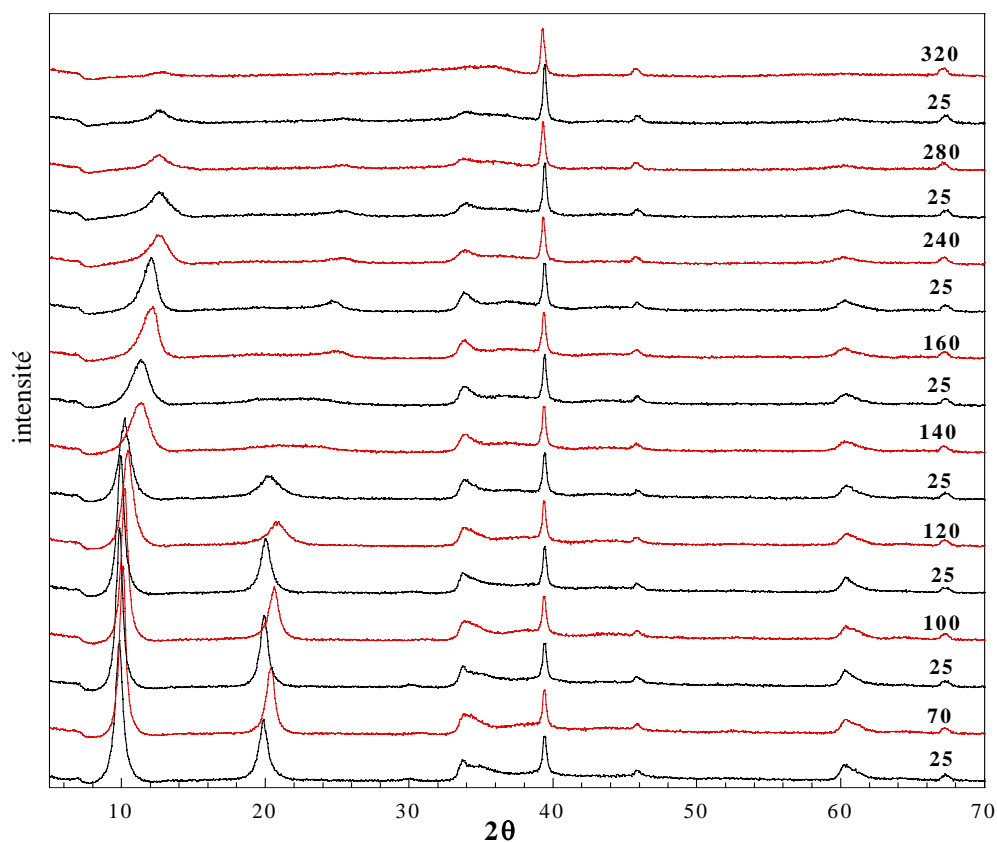


Figure 105: diffractogrammes X de $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ traité thermiquement sous pression de vapeur d'eau.

IV-3-2-3- diffraction X in situ sous vide

Phase $[\text{Zn-Al-SO}_4]$

Les diffractogrammes X et l'évolution de la distance interfoliaire de $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ chauffé sous vide secondaire sont donnés respectivement sur les figures 106 et 107. Le paramètre **d** qui diminue de façon continue avec la température ce qui correspond au départ des molécules d'eau.

Dans l'intervalle $[25-160^\circ\text{C}]$ le paramètre **d** à une évolution moins rapide que entre 160 et 280°C , et la distance atteinte à 280°C est de $7,13 \text{ \AA}$. Après cette température le paramètre **d** évolue peu et la phase lamellaire persiste jusqu'à 420°C . Comme pour la phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$, les retours à température ambiante, après chaque montée en température ne montrent pas d'évolution significative. Les diffractogrammes X mettent en évidence entre

160°C et 280°C, l'apparition de deux phases qui est probablement due à une différence du taux de déshydratation dans les espaces interfeuillet.

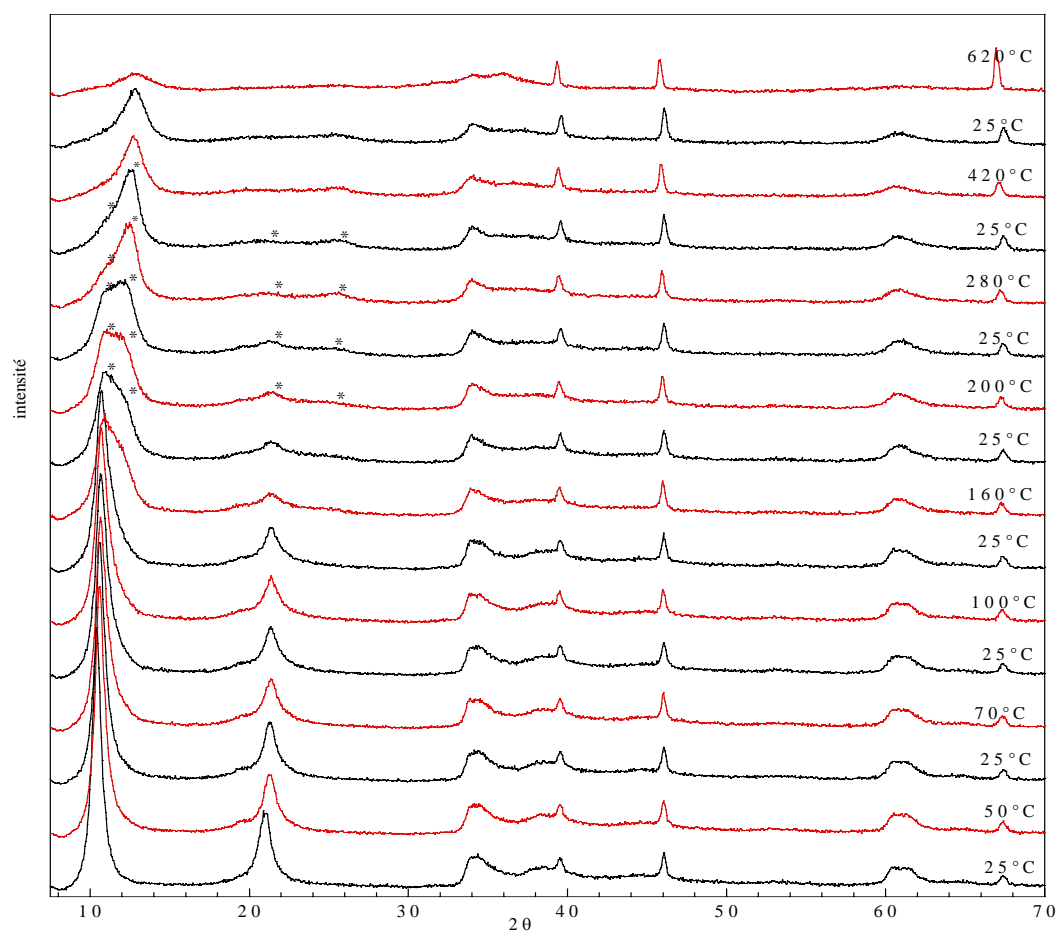


Figure 106: diffractogrammes X de $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ in situ sous vide.

* : deux phases.

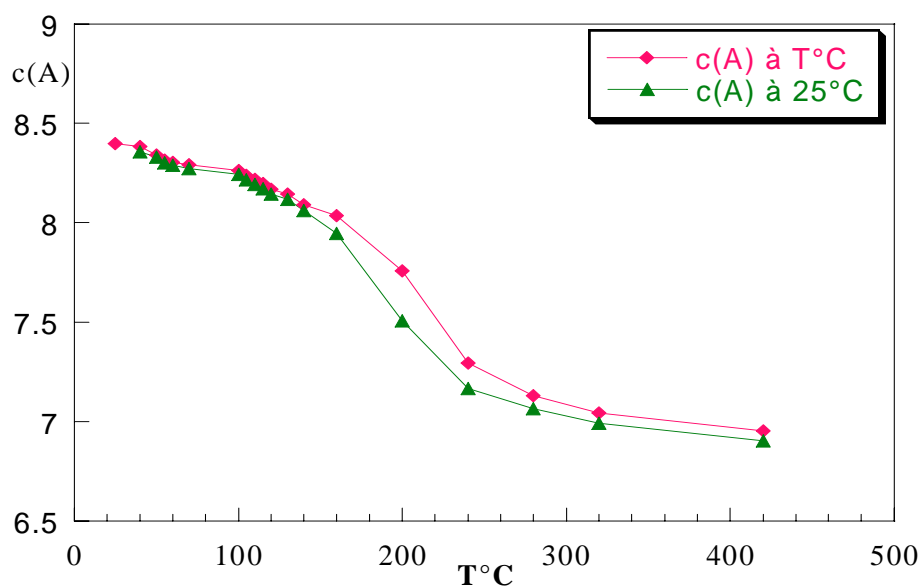


Figure 107: Evolution du paramètre de maille c de la phase $[\text{Zn-Al-SO}_4]$ après un traitement thermique sous vide.

IV-3-3- Phases [Cu-Cr-SO₄]

IV-3-3-1- Analyse thermogravimétrique

La figure 108 présente les courbes d'analyse thermogravimétrique des phases [Cu-Cr-SO₄, Na] et [Cu-Cr-SO₄]. Une première perte de masse entre l'ambiante et 160°C correspond à l'élimination de l'eau adsorbée et l'eau interlamellaire, soit 12,1% pour [Cu-Cr-SO₄-Na] et de 10,7% pour [Cu-Cr-SO₄].

Au delà de 160°C, la déshydroxylation se manifeste par un pic sur la courbe DTG des deux produits. La perte de masse s'accélère entre 200 et 350°C pour atteindre 22,9% pour [Cu-Cr-SO₄, Na] et 20,1% pour [Cu-Cr-SO₄] (points c et c'). Ces pertes de masse devraient correspondre normalement pour deux groupements hydroxyle à 25,6% et 25,4% respectivement pour la phase avec et sans sodium. Cette écart est attribué comme précédemment aux processus d'oxydoréduction des phases au chrome.

Au delà des points c et c' sur les thermogrammes, on observe un palier pour les deux phases qui se termine par un accident gravimétrique qui correspond au départ partiel des anions sulfate (points d et d' sur les thermogrammes) et au retour de tout le chrome à l'état Cr^{III}.

Sur les deux thermogrammes, le dernier accident vers 900°C correspond comme nous l'avons vu pour [Cu-Cr-Cl] à la réduction du Cu^{II} en Cu^I soit 4 % dans le cas de [Cu-Cr-SO₄-Na] et 4,3% pour [Cu-Cr-SO₄].

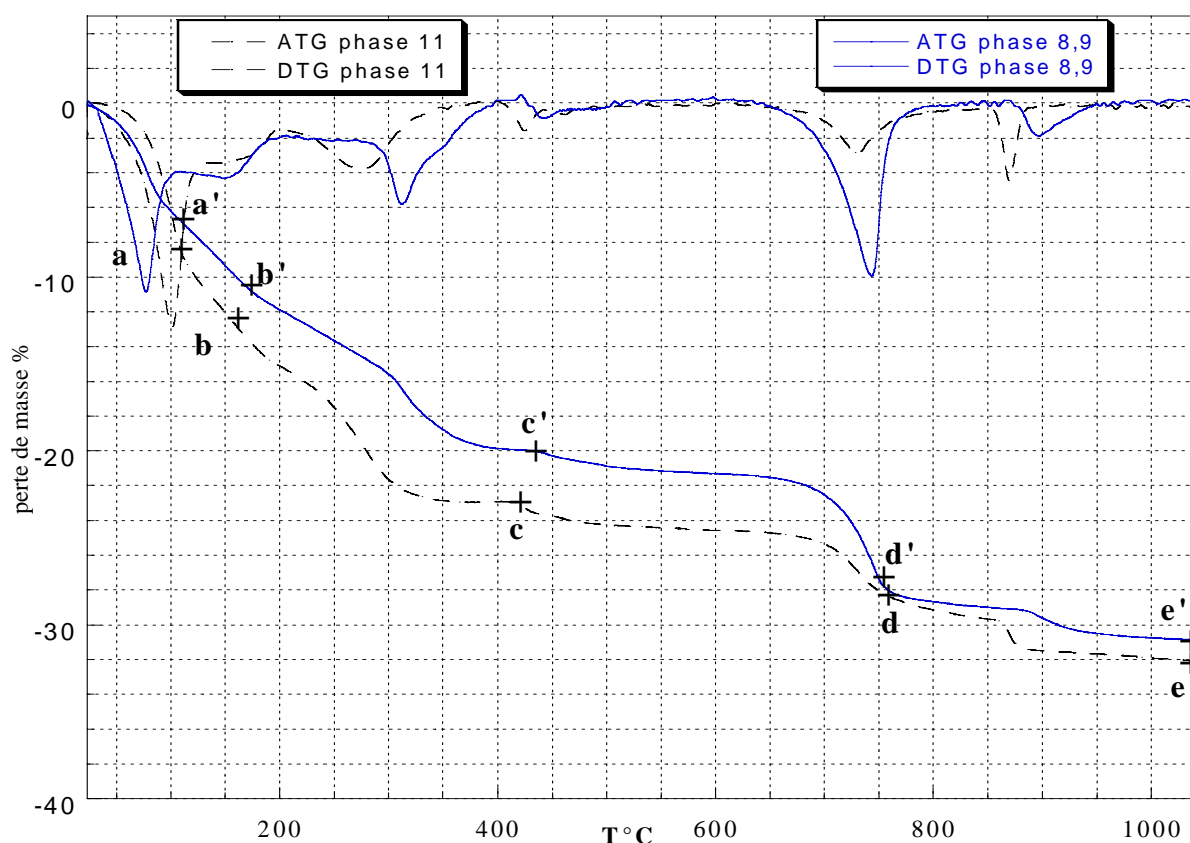


Figure 108: Courbe ATG et dérivée sous air des phases $[\text{Cu-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ et $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$.

IV-3-3-2- diffraction X in situ sous pression de vapeur d'eau

Phase $[\text{Cu-Cr-SO}_4\text{-Na}]$

Le traitement thermique de la phase $[\text{Cu-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ sous pression de vapeur d'eau à été suivi aussi par diffraction des rayons X, et la figure 109 regroupe les diffractogrammes X à différentes températures. La figure 110-1 présente l'évolution de la distance interfoliaire d des feuillettes et de la distance intermétallique a_0 de la phase $[\text{Cu-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ soumise à chauffage à $T^\circ\text{C}$ suivi d'un retour à 25°C .

La transformation structurale de la phase 3R vers 1H se manifeste à une température inférieure à celle observée sur les matrices $[\text{Zn-Cr}]$ et $[\text{Zn-Al}]$. A 50°C on a le début d'apparition des raies caractéristique de la phase 1H avec une raie large vers 10° en 2θ , et à 60°C toutes les raies de surstructure caractéristique de la phase 3R disparaissent suite à la perte de 21% de la totalité de l'eau interfoliaire comme le montre l'analyse thermogravimétrique présentée précédemment.

L'évolution de la distance interlamellaire de $[\text{Cu-Cr-SO}_4\text{-Na}]$ en fonction de la température est marquée par une diminution dès le début du chauffage, en effet à 60°C la

distance interfoliaire passe à 8,36 Å. Ce changement d'empilement est également accompagné par une diminution assez importante de la distance intermétallique **a** qui passe de 3,104Å à 3,067Å et reste quasiment constante jusqu'à 130°C.

Le retour à température ambiante permet, la réintercalation des molécules d'eau et la restauration de la distance interfoliaire ainsi que la distance intermétallique. Cette réversibilité est obtenue après un chauffage à des températures nettement inférieures (110°C) que dans le cas de [Zn-Cr-SO₄-Na] (200°C) et de [Zn-Al-SO₄-Na] (140°C) ce qui met en évidence la moindre stabilité thermique de [Cu-Cr-SO₄-Na].

Pour des températures plus élevées, la distance interlamellaire diminue d'une façon continue avec l'accroissement de la température, et à 320°C la phase est totalement amorphe. La distance intermétallique quand à elle présente une légère augmentation au delà de 130°C qui peut être interprétée par la dilatation thermique du matériaux.

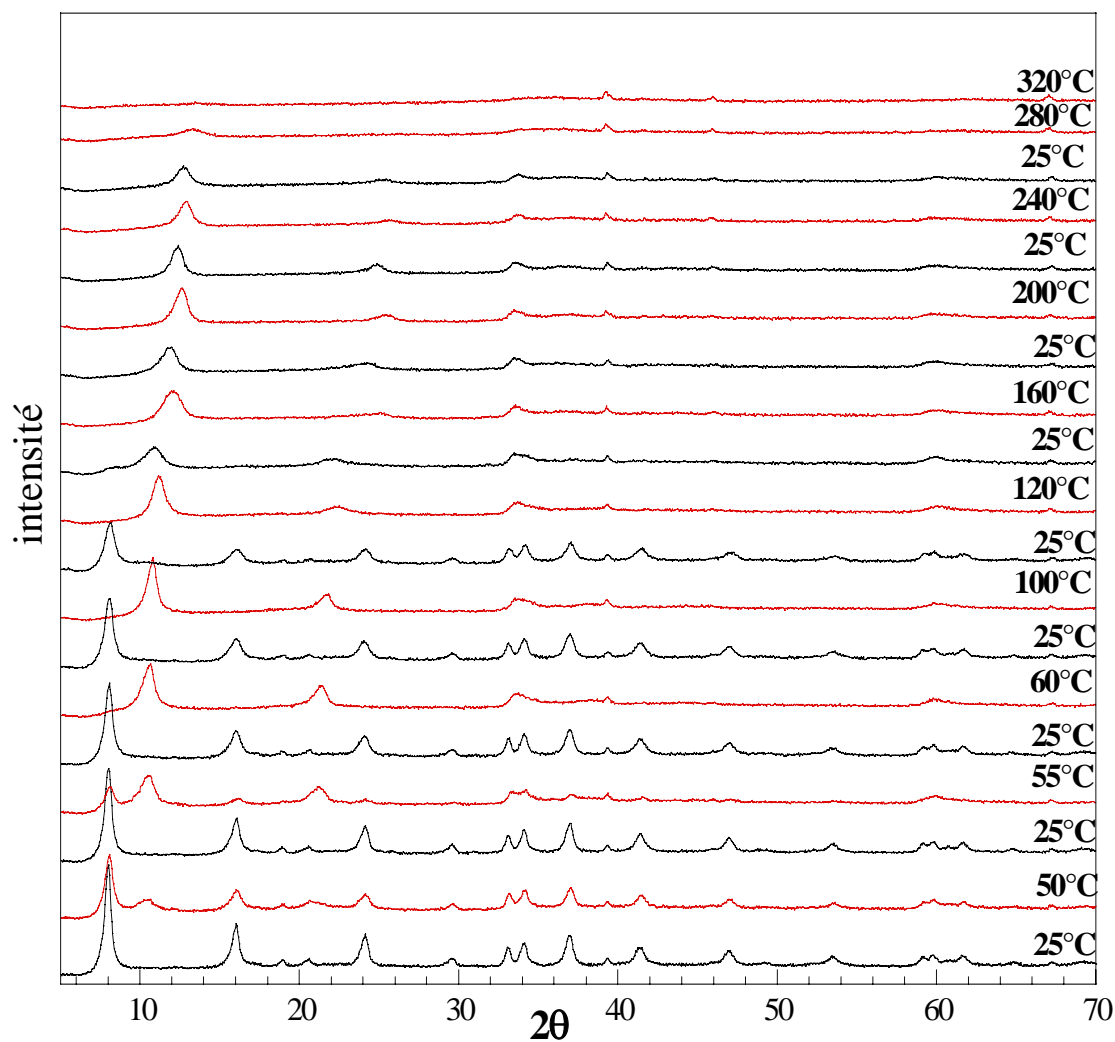
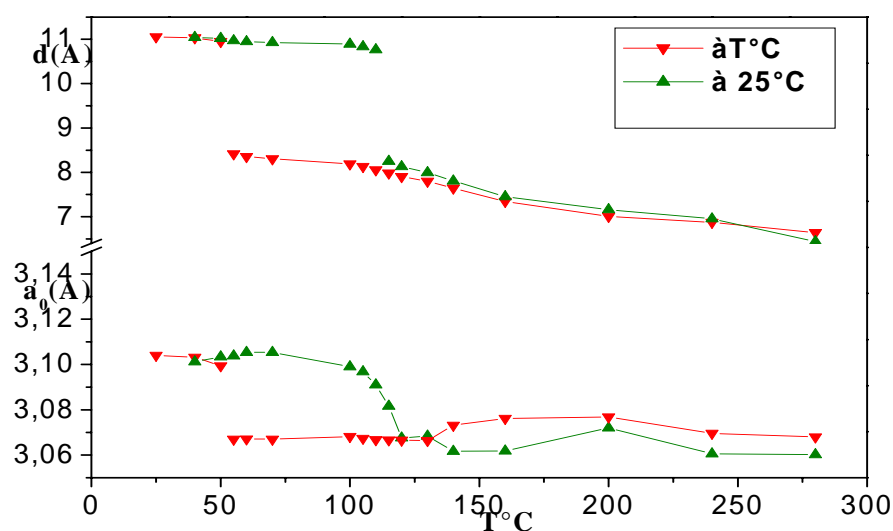
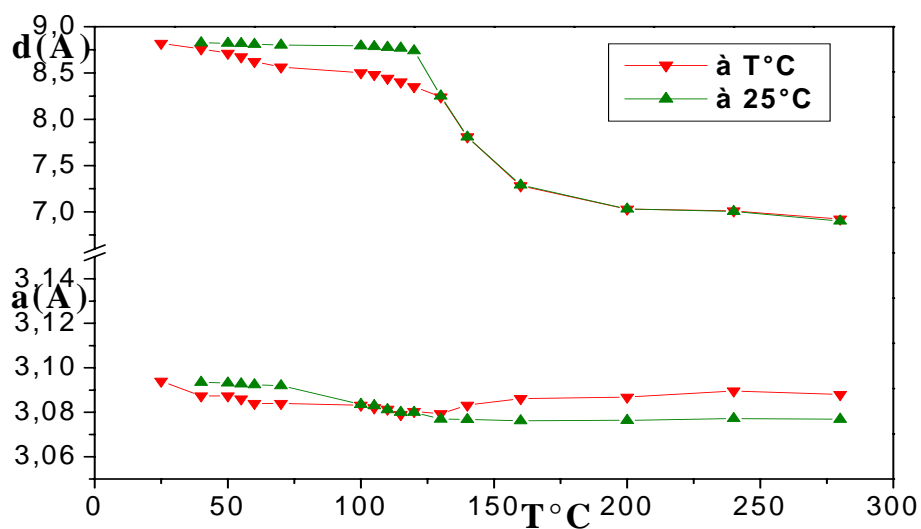


Figure 109: diffractogrammes X de [Cu-Cr-SO₄-Na] traité thermiquement sous pression de vapeur d'eau.



1- Phase [Cu-Cr-SO₄-Na] (3R).



2- Phase [Cu-Cr-SO₄] (1H).

Figure 110: Evolution des paramètres de maille des phases [Cu-Cr-SO₄] après un traitement thermique sous pression de vapeur d'eau constante.

Phase [Cu-Cr-SO₄]

La phase [Cu-Cr-SO₄] montre également une contraction de la distance basal dès le début du chauffage. Les diffractogrammes X sont regroupé dans la figure 111. Cette évolution de la distance **d** est due à la perte des molécules d'eau. Il faut signaler que la faible cristallinité de cette phase, rend plus difficile la détermination du changement du type d'empilement des feuillets provoqué par le traitement thermique malgré la modification de la forme des raies qui est observée.

La figure (110-2) montre jusqu'à 120°C on a une réversibilité vers la phase de départ. Par comparaison, pour le système [Zn-Cr] la réversibilité était obtenue jusqu'à 160°C.

À delà de 120°C d décroît rapidement pour atteindre 6,92 Å à 280°C, qui correspond vraisemblablement au départ de la majorité de l'eau interfoliaire et au greffage des anions sulfates dans les feuillets brucitique comme observé pour la phase [Zn-Cr-SO₄]. L'amorphisation est complète à 320°C.

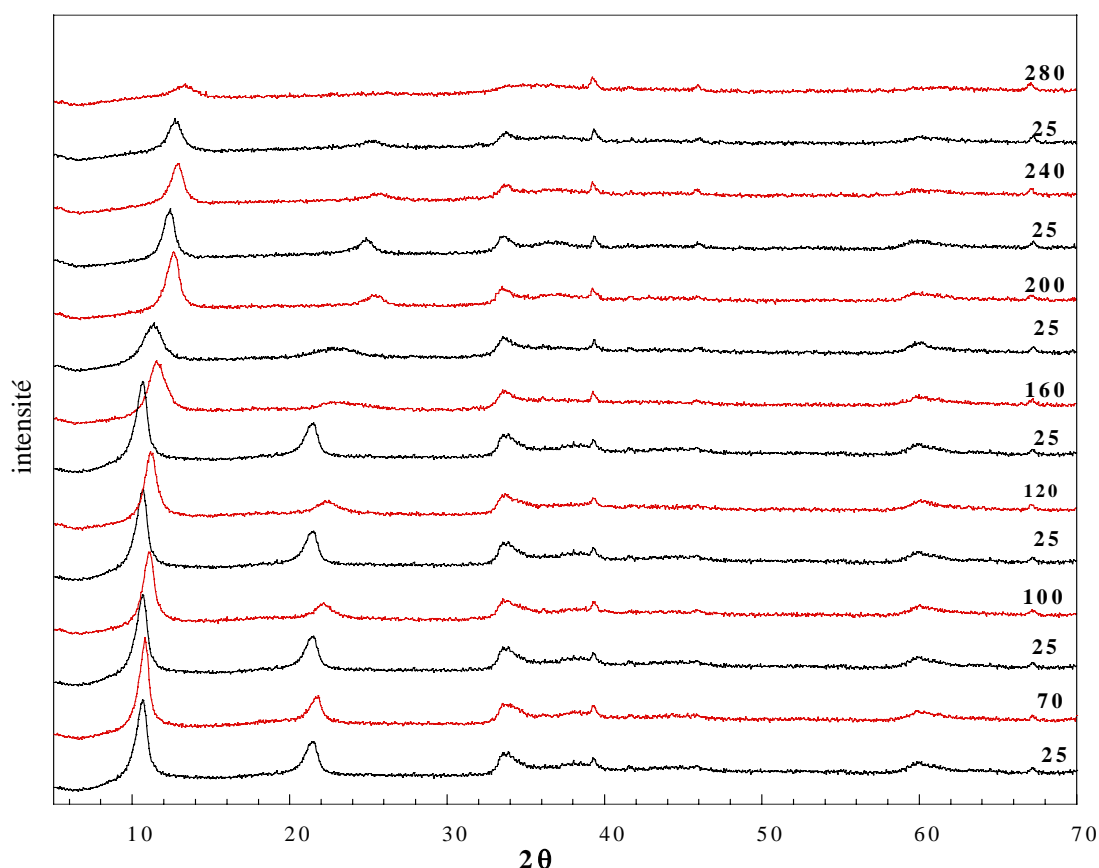


Figure 111: diffractogrammes X de [Cu-Cr-SO₄] traité thermiquement sous pression de vapeur d'eau.

IV-3-3-3- diffraction X in situ sous vide

Phase [Cu-Cr-SO₄]

Le traitement thermique de cette phase, illustré sur la figure 112, montre une diminution continue de la distance interfoliaire, relativement rapide par rapport à la phase [Zn-Cr-SO₄]. Le retour à température ambiante, après chaque montée en température ne permet pas de retrouver la phase de départ.

La distance atteinte à 320°C est de 7,41Å et le matériau formé à 420°C, montre l'existence des raies de diffraction très large de la phase lamellaire.

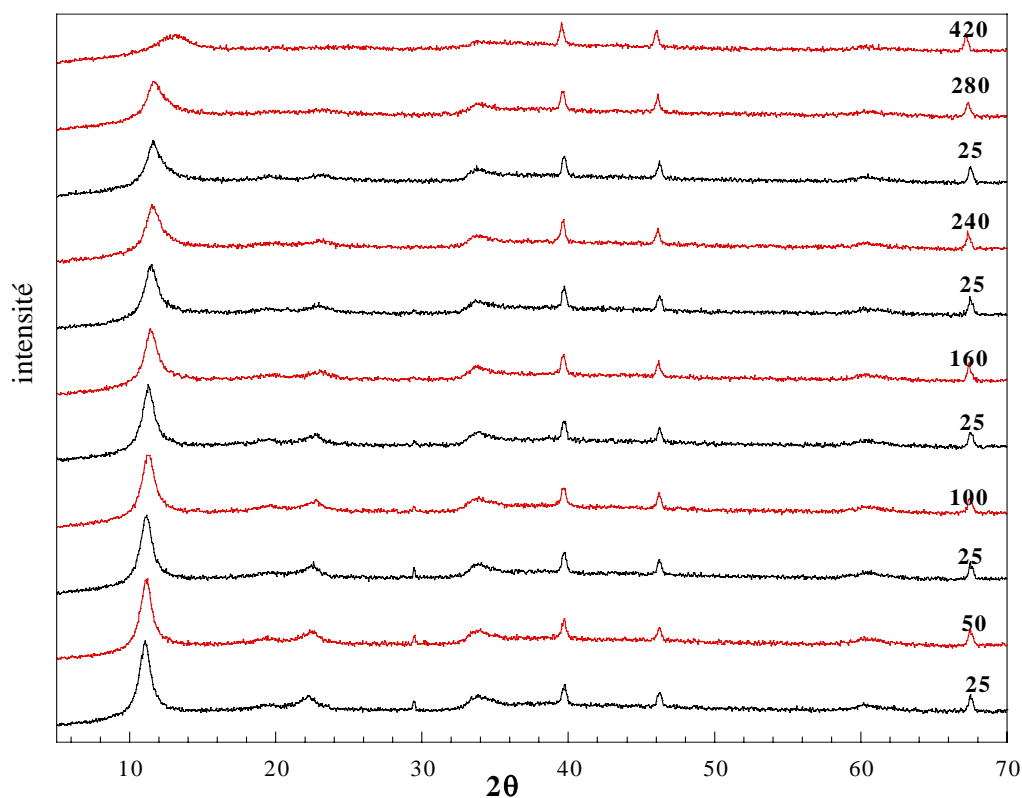


Figure 112: diffractogrammes X de $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$ traité thermiquement sous vide.

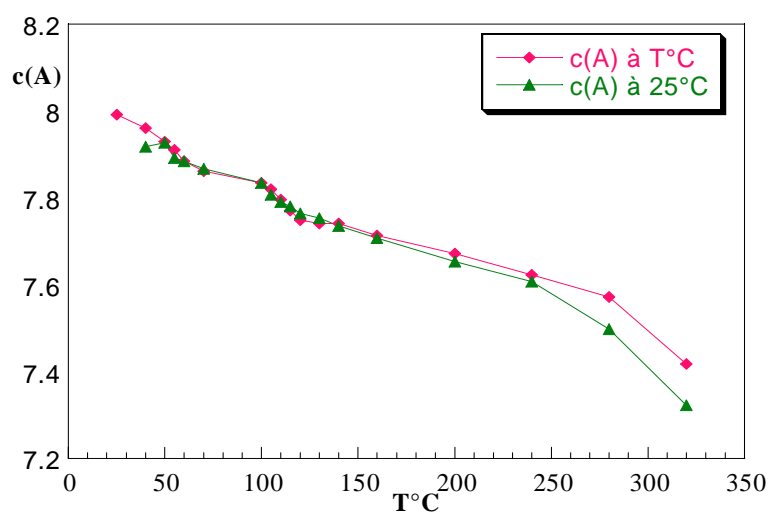


Figure 113: Evolution du paramètre de maille c de la phase $[\text{Cu-Cr-SO}_4]$ après un traitement thermique sous vide.

IV-4- Conclusion

Les composés étudiés présentent une évolution thermique progressive marquée, dès le début du chauffage, par la perte de molécules d'eau comme le montre la diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique.

Cette décomposition thermique diffère d'une phase à l'autre suivant les cations métalliques et les espèces anioniques interlamellaires. Nous avons remarqué la moindre stabilité des phases contenant de l'aluminium par rapport à celles contenant du chrome. Il faut tenir compte aussi de la stabilité thermique apportée par le métal divalent, ainsi la phase contenant du zinc est plus stable que celle contenant du cuivre. Pour les phases contenant des anions sulfates, une meilleure stabilité thermique a été mise en évidence pour les composés contenant du sodium dans l'espace interfeuille.

La prise en compte quantitative des données thermodynamiques dans le cas des matrices [Zn-Cr] et [Cu-Cr] met en évidence les processus d'oxydoréduction entre Cr^{III} et Cr^{VI} qui se produisent même sous atmosphère d'azote humide comme nous l'avons observé pour la phase [Zn-Cr-Cl].

Pour [Cu-Cr-Cl] ce phénomène d'oxydoréduction semble exacerbé par un effet catalytique du cuivre avec l'apparition de nombreux accidents gravimétriques. Ces accidents gravimétriques, disparaissent lorsque l'étude est menée sous azote sec ce qui confirme leur attribution.

La diffraction X sous pression de vapeur d'eau montre que, le paramètre d subit en particulier une décroissance caractéristique du départ des molécules d'eau interlamellaires; qui est en bon accord avec les données de l'analyse thermogravimétrique. La déshydroxylation conduit à l'amorphisation et la destruction de la phase lamellaire. Le retour à 25°C permet la restauration du paramètre d et de retrouver une réversibilité vers la phase de départ jusqu'à des températures correspondant à la fin du départ de l'eau interfoliaire mise en évidence par analyse thermogravimétrique.

Il découle de cette étude aussi, que les phases sulfates présentent des évolutions structurales importantes, suite à la perte de l'eau interfoliaire. La distance interlamellaire décroît de façon spectaculaire avec un changement de type d'empilement, ces transformations sont réversibles à température ambiante sous pression de vapeur d'eau constante.

Pour des températures plus élevées, la distance interfoliaire diminue fortement. Ce comportement ne peut s'expliquer comme une déshydratation d'autant plus que la distance interlamellaire relevée est faible par rapport à la taille de l'anion. Ceci constitue une forte possibilité de greffage de l'anion sur le feuillet hydroxylé.

IV-5- Références bibliographiques

-
- ¹ Gastuche M.C, Brown G. and Mortland M.M., *Clay Miner.*, **7**, 177 (1967).
- ² Miyata. S, Kumura. T and Shumada. M, *US Patent* 3, **879**, 523 (1975).
- ³ Miyata S , *Clays and clay Minerals*, **28**(1), 50 (1980).
- ⁴ Lal. M and Howe. A. T, *J. Solid. State Chem.*, **39**, 368 (1981).
- ⁵ Mascolo G and Marino O, *Mineralogical Magazine*, **43**, 619 (1980).
- ⁶ de Roy. A, Besse. J.P and Bondot. P, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1091 (1985).
- ⁷ de Roy. A, *communication personnelle*.
- ⁸ Ennadi. A, Legrouiri. A, de Roy. A and Besse. J. P, *Journal of Solid State Chemistry*, **152**, 568-572 (2000)
- ⁹ El Malki. K., *Thèse d'université Blaise Pascal*, Clermont-Ferrand (1991).
- ¹⁰ Sato T, Wakabayashi T and Shimada M., *Ing. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 89 (1986).
- ¹¹ Yamaoka T, Abe M and Tsuji M., *Mat. Res. Bull.*, **24**, 1183 (1989).
- ¹² Kanezaki. E, *Solide State Ionics*, **106**, 279 (1988).
- ¹³ E. Kanezaki, *Inorg. Chem.*, **37**, 2588 (1998).
- ¹⁴ E. Kanezaki, *Mat. Res. Bull.*, **33**, 773 (1998).
- ¹⁵ Millange. F, Walton. R. I and O'Hare. D, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1713 (2000).
- ¹⁶ Bigey. L., *Thèse d'université Blaise Pascal*, Clermont-Ferrand (1997).
- ¹⁷ Ennaqadi. A., Khaldi. M., de roy. A., Forano. C and Besse. J.P., *journal de physique IV*, **2**, 1231-1232 (1997).
- ¹⁸ del Arco. M, Rives. V, Trujillano. R and Pilar Malet., *J. Mater. Chem.*, **6**(8), 1419-1428 (1996).
- ¹⁹ Drits. V.A, Sokolova. T.N, Sokolova. G.V and Cherkashin. V.I, *Clays Clay Miner.*, **35** 401 (1987).
- ²⁰ Khaldi. M, *Thèse de l'université Blaise Pascal, clermont-ferrand* (1995).
- ²¹ Rodriguez-Navarro. C, Doehne. E and Sebastian. E, *Cement and Concrete Research*, **30**, 1527-1534 (2000).
- ²² El Metoui. F, *Thèse de l'université, clermont-ferrand* (1993).
- ²³ Mostarih. R, de Roy. A, *GFECI*, Lacanau, 23-25 Mars, p.67 (2004).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail était de progresser dans la compréhension de l'évolution des domaines interfoliaires d'une série d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) [Zn-Cr], [Zn-Al] et [Cu-Cr] soumis à des contraintes de température et de pression de vapeur d'eau.

Nous avons repris l'optimisation des modes opératoires d'élaborations de ces composés à partir de résultats antérieurs. Dans le cas de la préparation de phases intercalant des anions sulfate, bien qu'un échange anionique soit possible à partir de précurseurs chlorure, il est préférable d'intercaler directement le sulfate au moment de la formation des feuillets principaux afin d'obtenir des phases pures et bien organisées. Pour l'ensemble des phases étudiées, nous avons défini de nouveaux protocoles expérimentaux permettant de les préparer en quantités notables et de façon reproductible.

Le comportement particulier des HDL intercalant des anions sulfate se manifeste par l'obtention de deux variétés. La première, caractérisée par une distance basale de 11Å est stable au contact des eaux-mères; c'est donc elle qui constitue le solide formé en suspension durant la préparation. Cette variété intercale entre ses feuillets le contre-ion des hydroxydes ajoutés pour la coprécipitation, soit Na^+ dans le cas de l'utilisation de la soude, l'électroneutralité étant maintenue par l'intercalation d'un excès de sulfate. Cette variété manifeste une surstructure qui en fait un analogue du minéral shigaïte ou la surstructure correspond à un arrangement ordonné des cations interfoliaires sous la forme de complexes octaédriques $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. La seconde variété, caractérisée par une distance basale de 8,9Å, est obtenue par lavage à l'eau de la précédente, ce qui a pour effet d'éliminer les cations interfoliaires sous forme de sulfate de sodium, ainsi qu'une partie de l'eau interfoliaire.

Par une synthèse menée dans des conditions originales, nous avons pu mettre en évidence que les HDL sulfate pouvaient intercaler des cations interlamellaires autres que des alcalins: nous avons pu obtenir la surstructure de type shigaïte avec Ca^{2+} comme cation interlamellaire. Par ailleurs nous avons obtenu par réintercalation sur une phase $[\text{Zn-Cr-SO}_4]$ exempt de sodium des HDL intercalant, d'autres cations de monovalent à trivalent: Li^+ , Mg^{2+} et Al^{3+} . La distance basale des feuillets des 5 phases ainsi préparées (avec Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Al^{3+}) varie linéairement avec le rayon ionique de ces cations, sous réserve d'introduire un coefficient correcteur pour tenir compte de leur charge. Nous pensons que cette série constitue en fait les premiers membres d'une nouvelle famille de composés HDL "de type shigaïte" qui ne demande que s'agrandir.

L'étude de l'évolution des domaines interfoliaire des phases préparées a été menée selon deux approches.

La première approche est isotherme; les échantillons sont soumis à une évolution de l'atmosphère qui les environne, soit par mise sous vide progressive, soit par contrôle de la pression de vapeur d'eau à laquelle ils sont soumis. La seconde approche est isobare en pression de vapeur d'eau et modifie la température de l'échantillon.

L'évolution des échantillons est suivie *in situ*, d'une part par diffraction X sur poudre et d'autre part par gravimétrie, dont des mesures classiques d'ATG. Ces mesures nous ont conduit à développer des dispositifs expérimentaux originaux pour travailler sous P_{H_2O} seule.

Par l'approche isotherme sous vide, nous avons mis en évidence pour les phases chlorure une diminution de la distance des feuillets sans changement structural notable, sauf pour [Cu-Cr-Cl] dont les feuillets semblent subir un réarrangement.

Les HDL-sulfate intercalant du sodium montrent un tassement important de l'empilement qui correspond au départ d'une partie de l'eau interfoliaire et s'accompagne d'un changement de séquence d'empilement de rhomboédrique à hexagonal. Les HDL-sulfate exempts de sodium manifestent une évolution structurale différente marquée par une transition structurale hexagonale-rhomboédrique. Les résultats différents obtenus avec les phases intercalant ou non du sodium montrent qu'au moins une partie du sodium interfoliaire n'est pas évacué à l'extérieur des microcristallites.

L'étude isotherme sous pression de vapeur d'eau confirme globalement les modifications structurales observées par mise sous vide. Elle permet de préciser les pressions auxquelles surviennent les transformations et d'établir leur réversibilité sous P_{H_2O} croissante. L'étude gravimétrique conjointe est en bon accord avec les transformations structurales observées. L'empilement rhomboédrique des phases intercalant des chlorures est bien conservé et à P_{H_2O} élevée, on retrouve les phases de départ. Pour [Cu-Cr-Cl] une transformation de phase se manifeste bien que la séquence d'empilement ne semble pas modifiée. Cette transition est peut être liée à une réorganisation de la géométrie locale des feuillets. En effet des études EXAFS antérieures montrent un environnement fortement distordu du cuivre dans les feuillets. Pour les phases intercalant les sulfates, les transformations structurales observées par mise sous vide sont authentifiées et la gravimétrie confirme les quantités d'eau interlamellaire mises en jeu. Dans le cas de la phase [Zn-Cr-SO₄] (sans sodium intercalé) on relève à P_{H_2O} élevée la formation d'une nouvelle phase de symétrie hexagonale de distance basale 10,73Å. De façon surprenante, la formation de cette phase apparaît lente (2 heures), ce qui semble indiquer qu'une réorganisation structurale importante se produit. Cette phase n'est pour l'instant pas obtenue avec les matrices [Zn-Al] et [Cu-Cr].

L'étude des phases préparées en fonction de la température a comme préalable obligé une analyse thermogravimétrique de tous les échantillons afin de déterminer les limites de stabilité de la charpente hydroxylée. A cette occasion ont été mis en évidence des différences de stabilité thermique selon les cations métalliques constitutifs de la charpente, ainsi que le rôle stabilisant du sodium interlamellaire pour les HDL-sulfate.

Pour les phases contenant Cr^{III} , le comportement est particulièrement complexe et ne peut s'interpréter que par l'intervention de phénomène d'oxydo-réduction faisant intervenir la formation de Cr^{VI} . Ces réactions, nettement marquées dans le cas de [Zn-Cr], ont un effet encore plus spectaculaire sur les thermogrammes dans le cas de la matrice [Cu-Cr]; la présence de Cu^{II} semble avoir un effet catalytique sur les réactions redox du chrome.

Pour l'ensemble des échantillons étudiés, nous confirmons que sous l'action de la température, il n'est pas possible de séparer les étapes de perte de l'eau solvatée de la déshydroxylation des feuillets principaux. L'eau d'hydratation part aux plus basses températures, mais l'absence de palier gravimétrique net montre que les phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation présentent un chevauchement sur un domaine de température important.

L'évolution structurale en température a été suivie par diffraction X *in situ*. Les mesures sous vide mettent nettement en évidence que les poudres HDL microcristallines constituent dans ces conditions de très bons isolants thermiques; il en résulte des températures d'échantillon sous évaluées par rapport à celle indiquée par le dispositif de chauffage.

Les mesures isobares menées sous pression de vapeur d'eau ont permis de caractériser les évolutions et les transformations structurales liées aux phénomènes de déshydratation/réhydratation de l'espace interlamellaire. Un résultat particulièrement spectaculaire est relevé pour les HDL-sulfate intercalant du sodium: la réversibilité des transformations entre le type shigaïte obtenu à température ambiante et la forme sans surstructure qui apparaît à plus haute température est obtenue autant de fois que l'on veut avec une cinétique de transformation rapide et apparemment sans dégradation de la qualité cristalline. Le fait d'atteindre des températures où la déshydroxylation de la structure atteint des proportions notables rend les transformations irréversibles. Dans le cas des HDL-sulfate, ces transformations irréversibles s'accompagnent d'une forte contraction de la distance interfoliaire qui ne peut que correspondre au greffage de l'anion sulfate sur les feuillets oxyhydroxylés.

Perspectives

Le présent travail a apporté une série de résultats originaux concernant l'élaboration de phases HDL, l'obtention de nouvelles phases et la caractérisation de leur évolution en fonction de la température ou de la pression de vapeur d'eau. La réalisation des mesures correspondantes a nécessité la conception et la mise au point de dispositifs expérimentaux spécifiques.

Les perspectives de ce travail concernant en premier lieu une étude plus approfondie des phénomènes structuraux mis en évidence par des études structurales visant à la fois les évolutions de l'ordre à grande distance et l'ordre local. Pour être menées à bien ces travaux nécessiteront une amélioration et éventuellement une automatisation des dispositifs expérimentaux spécifiques utilisés.

Ces améliorations permettront également d'envisager l'étude de phases HDL dans le diagramme bidimensionnel température/ P_{H_2O} qui n'a pour l'instant été exploré que très partiellement de façon isobare ou isotherme et dans un domaine de valeurs accessibles limités. Cette exploration plus complète et plus fine apparaît prometteuse au vu des résultats obtenus dans les conditions actuelles.

Par ailleurs la série de nouvelles phases analogues de la shigaïte intercalant divers cations de monovalent à trivalent doit bien évidemment être étendue et étudiée de façon plus approfondie.

Annexes

I- Diffraction de rayon X

La technique d'analyse par diffraction des Rayons X permet une mesure structurale de la matière et se décline sous différents principes et techniques auxquels de nombreuses innovations ont été apportées ces dix dernières années.

I-1- Instrumentation

Les mesures par DRX ont été effectuées sur un diffractomètre de poudres *XPERT PRO PHILIPS* équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur à lame de graphite (figure2). Ce monochromateur isole le doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre, le détecteur ne reçoit donc les photons issus de ces transitions que s'ils résultent d'interactions élastiques du rayonnement avec la matière.

Ce diffractomètre utilise le montage de BRAGG – BRENTANO (figure 3). Le faisceau de rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction: $I=f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse.

L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultra-rapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation des mesures, la programmation des différents modes analytiques, le traitement des données de mesure et l'interprétation des résultats.

I-2- Conditions opératoires à température ambiante

L'échantillon pulvérulent est étalé sur une lame de verre dépoli ou mieux, saupoudré par tamisage ou préparé avec portoir Philips (figure 1) pour limiter les phénomènes

d'orientations préférentielles des cristallites. De même, l'emploi d'un porte échantillon tournant permet d'améliorer la nature isotrope de la statistique d'orientation de ces cristallites.

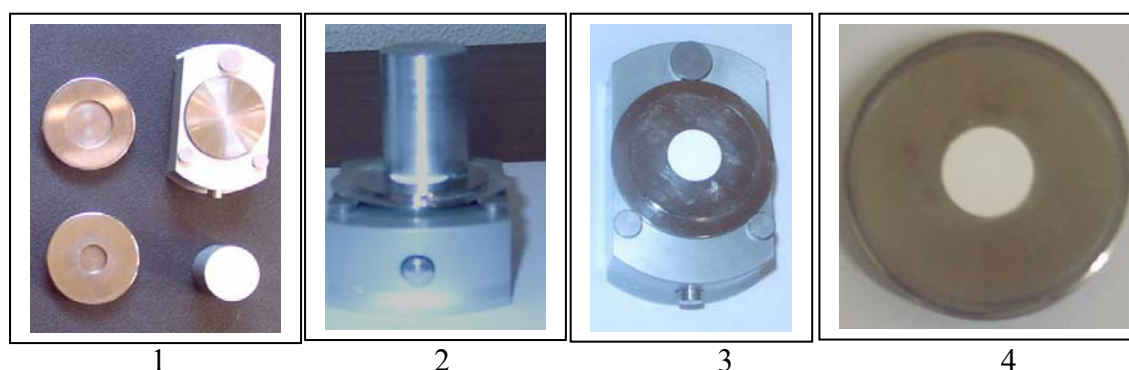


Figure 1 : préparation d'échantillon avec portoir Philips.

Les diffractogrammes de routine ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes:

- domaine angulaire en 2θ : $2^\circ - 70^\circ$.
- incrément angulaire en 2θ : 0,04.
- temps d'intégration par comptage: 28s.

les condition d'acquisition des données sont un compromis acceptable entre la durée des mesures, une résolution suffisante par rapport à la largeur moyenne des raies et une bonne statistique de comptage rendue nécessaire par l'existence d'un fond continu relativement important.

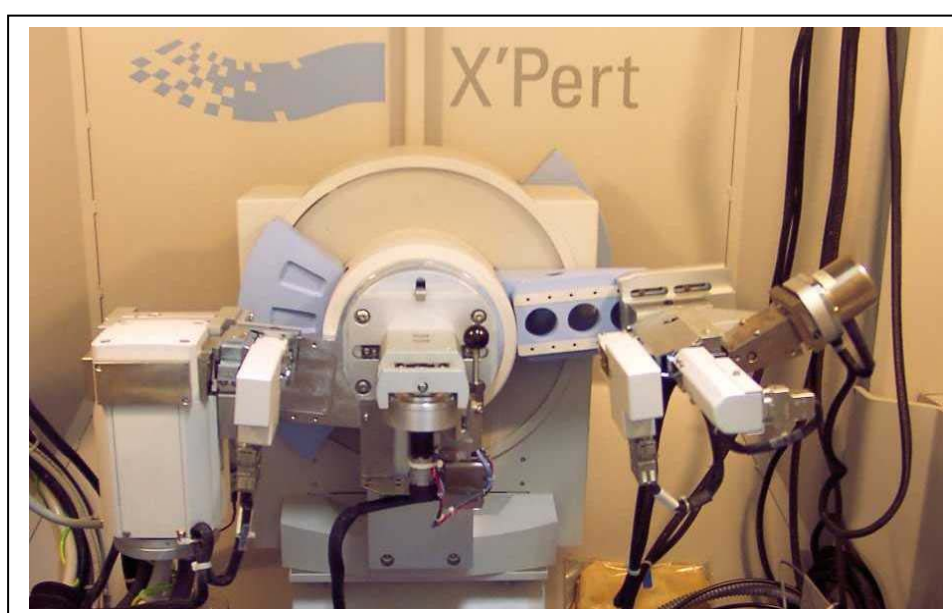


Figure 2: Diffractomètre de poudres XPert PRO PHILIPS

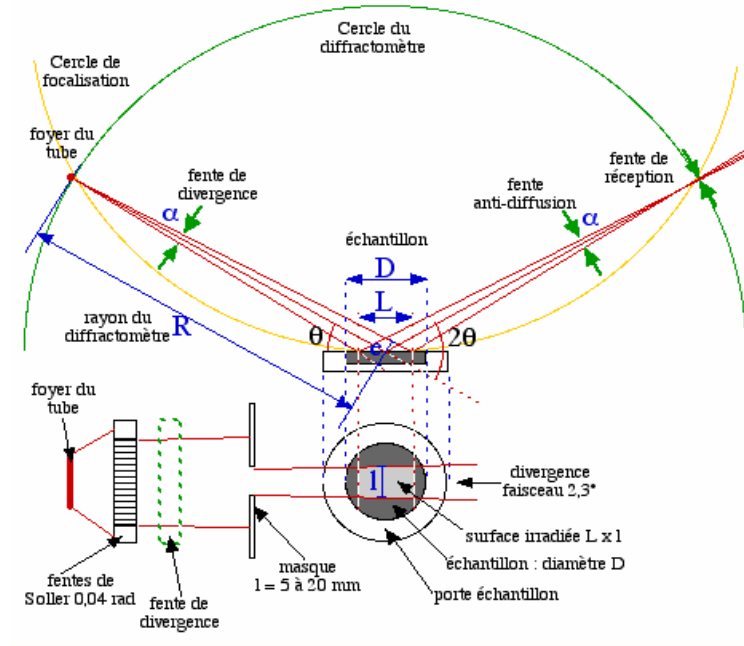


Figure 3: Configuration du diffractomètre de poudres (Bragg-Brentano).

I-3- Diffraction sous atmosphère contrôlée

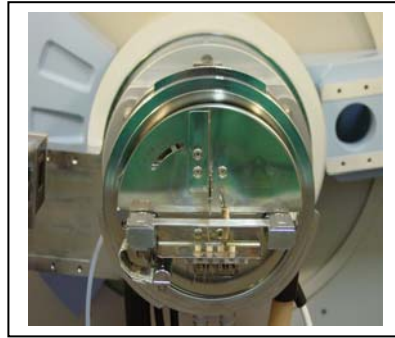
L'avantage considérable de cet équipement réside dans le système permettant de reconfigurer les instruments en quelques minutes pour pouvoir gérer différents types d'analyses. Dans ce cadre on note aussi l'utilisation d'un monochromateur secondaire associé à la nouvelle gamme des détecteurs linéaire (PSD Position Sensitive Detection) assurant d'une part une haute résolution au niveau des résultats obtenus ainsi qu'un temps de mesure beaucoup plus faible que dans le cas des diffractomètres équipés d'un détecteur à scintillation ou compteurs proportionnels.

Une chambre à haute température (*Anton paar HTK-16*) à été installée, permettant des mesures sous atmosphère contrôlée. Les mesures ont été enregistrées sous vide (figure 4) et sous pression de vapeur d'eau (figure 5). Pour chaque pression un temps d'attente de 15 minutes permet d'atteindre l'équilibre de l'échantillon. le détecteur utilisé est de type PSD BRAUN-50, permettant des mesures rapides. L'ouverture est de 2° soit 155 canaux permettant des mesures à bas thétas.

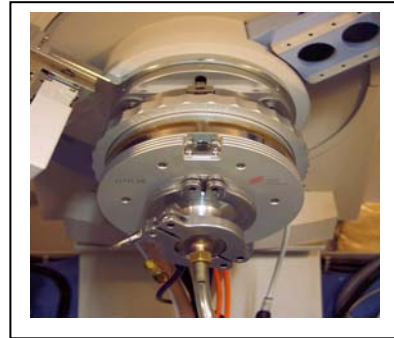
Les conditions de mesure sont les suivantes:

- Domaine angulaire en 2θ : $5^\circ - 70^\circ$.
- Incrément angulaire en 2θ : 0,0516.

- Temps d'intégration par comptage: 99,97s.



Porte échantillon (lame de platine)



Chambre HTK

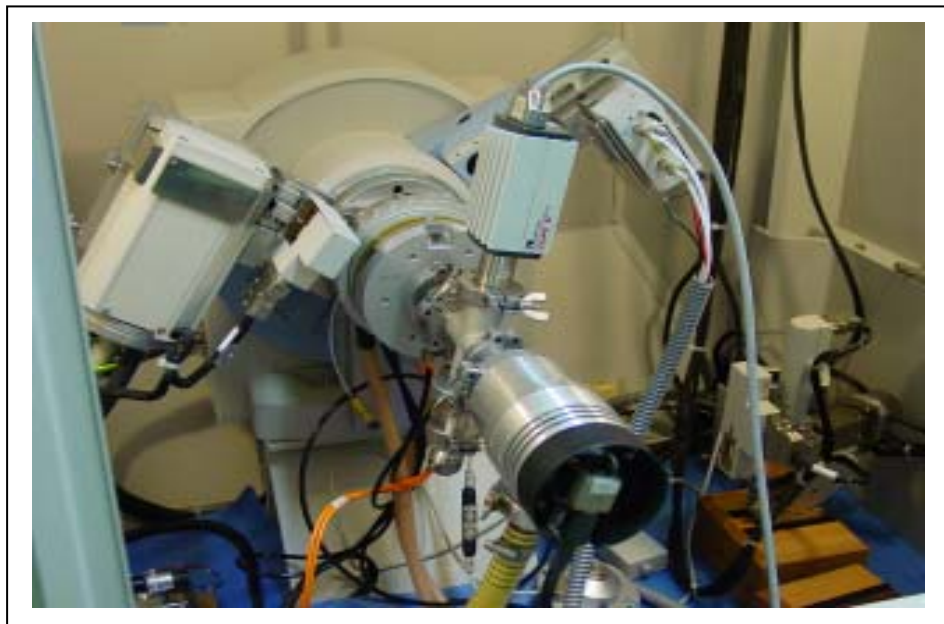


Figure 4 : Montage pour les mesures sous vide secondaire.

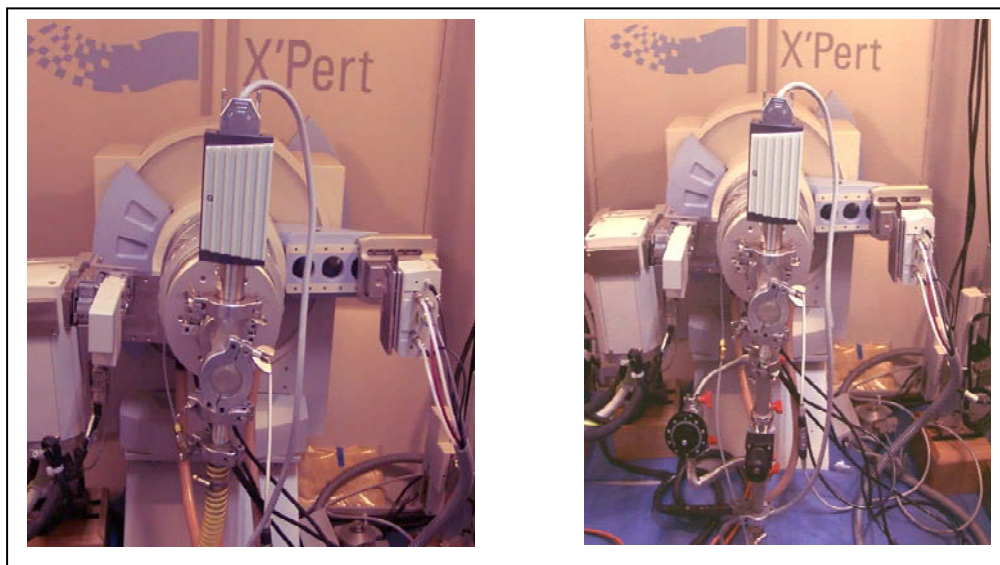


Figure 5 : Montage pour les mesures sous pression de vapeur d'eau.

I-4- Étalonnage de la jauge

La pression de vapeur d'eau saturante est la pression à laquelle la phase gazeuse de cette substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Elle dépend de la température.

La jauge à vide combinée fonctionne en présence de vapeur d'eau seule sous pression réduite, ce qui ne correspond pas à ses conditions normales de fonctionnement.

Pour les expériences effectuées sous pression de vapeur d'eau, un étalonnage est donc nécessaire, on effectuant des mesures de pression en fonction de la température de l'eau.

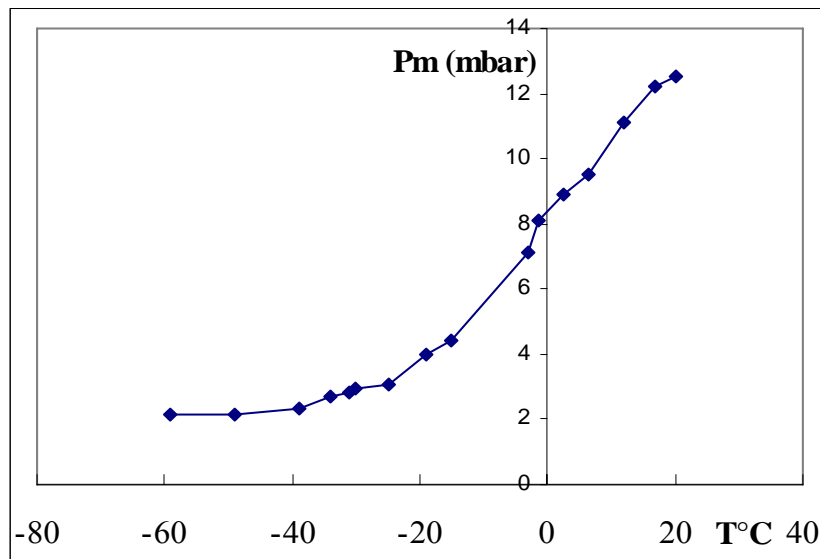


Figure 6 : Pression de vapeur d'eau mesuré en fonction de la température de l'eau.

A chaque température, la pression de vapeur d'eau est connu, donc on utilisant les pressions mesurées, et les pression réelle à chaque température nous avons tracé la courbe:

$$P_r = f(P_m).$$

P_r : pression de vapeur d'eau réel.

P_m : pression de vapeur d'eau mesurée.

L'équation de la courbe de tendance permet de corriger les valeurs de la pression de vapeur d'eau mesurée.

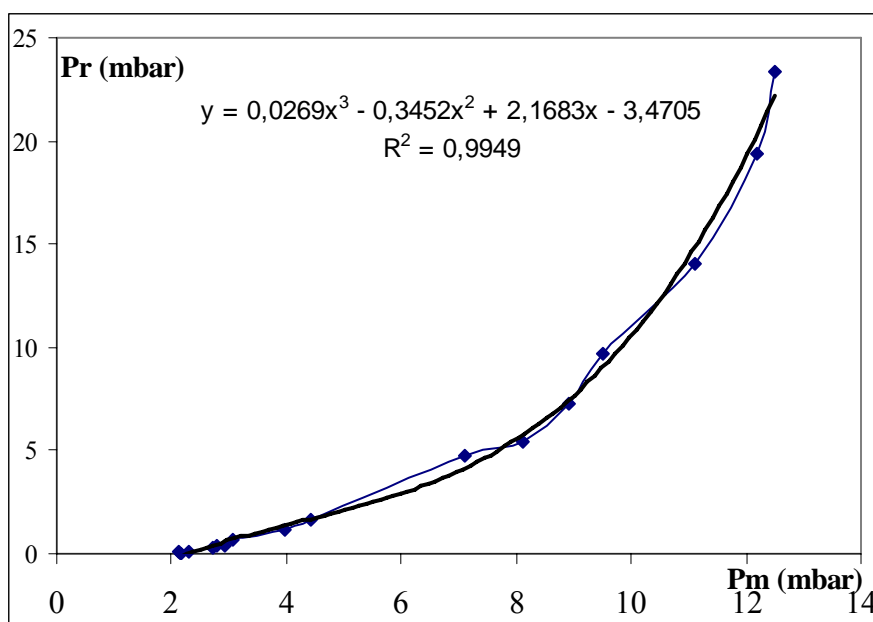


Figure 7: Pression de vapeur d'eau réelle en fonction de la Pression de vapeur d'eau mesuré.

I-5- Diffraction à haute température

La chambre à haute température (*Anton paar HTK-16*) à été installée, permettant des mesures à haute température *in situ* sous atmosphère contrôlée. Les mesures ont été enregistrées sous pression de vapeur d'eau et sous vide en utilisant les mêmes montages schématisés précédemment (fig 3 et 4).

L'échantillon, sous forme de poudre, est disposé en couche mince sur une lame de platine qui permet de le chauffer à des températures comprise entre 25 à 1020°C. Pour chaque température un temps d'attente de 15 minute permet d'atteindre l'équilibre de l'échantillon, la rampe en température pour le chauffage et le refroidissement est de 60°C/min. le détecteur utilisé est de type PSD BRAUN-50, permettant des mesures rapides. L'ouverture est de 2° soit 155 canaux permettant des mesures à bas thétas.

II- Spectroscopie IR (Infra-rouge à transformée de Fourier)

La spectroscopie d'absorption Infra Rouge est l'une des techniques d'investigation structurale les plus utilisées en Chimie. Schématiquement, un faisceau de lumière dont on fait progressivement varier la longueur d'onde entre 2,5 et 15 μm traverse un échantillon du composé étudié. Parallèlement, un faisceau identique ne traverse pas l'échantillon. On recueille la partie Infra Rouge des deux faisceaux et on détermine par comparaison quelles radiations ont été absorbées par l'échantillon.

Les mesures en spectroscopie Infra-rouge sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier PERKIN-ELME 16PC, au laboratoire. Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre, 2 mg de produit est dilué dans 200 mg de KBr. Les résultats sont présentés en absorbance pour des nombres d'onde compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de scan de 20.

III- Analyse Thermique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons, a été réalisée à l'aide d'un appareil SETARAM TG-DTA 92 (figure 8). Cet appareil permet d'opérer sous une atmosphère et un flux contrôlé. Les résultats sont présentés en fonction de la température ; en plus des courbes ATG, la courbe thermogravimétrique dérivée (DTG) est également reportée.

Les échantillons (12 à 20 mg) sont introduits dans un creuset en alumine, un second creuset vide joue le rôle de référence. Pour toutes les expériences, nous avons pris une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sur une gamme de température s'étalant de 20 à 1100°C . Les résultats obtenus sont corrigés en se référant à un essai à blanc (creuset vide) effectué dans les mêmes conditions opératoires.



Figure 8: Appareil SETARAM TG-DTA 92.

IV- Structure de la Shigaïte

Cooper M A, Hawthorne F C

The Canadian Mineralogist 34 (1996) 91-97

The crystal structure of shigaite, $[\text{AlMn}_2(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6$, a hydrotalcite group mineral

CELL PARAMETERS: 9.5120 9.5120 33.0740 90.000 90.000 120.000

SPACE GROUP: R-3

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L
8.02	100.00	11.0247	0	0	3
12.00	3.08	7.3735	0	1	2
15.18	1.41	5.8358	1	0	4
16.08	28.82	5.5123	0	0	6
17.19	2.30	5.1577	0	1	5
18.66	2.73	4.7560	1	1	0
20.34	6.24	4.3670	2	-1	3
20.34	4.96	4.3670	1	1	3
21.68	1.52	4.0985	1	0	7
22.24	1.54	3.9967	2	0	2
24.22	21.55	3.6749	0	0	9
25.48	1.42	3.4964	2	0	5
29.19	4.03	3.0598	-1	3	2
30.75	1.35	2.9079	1	1	9
31.76	1.36	2.8171	-1	3	5
32.61	7.36	2.7459	3	0	0
33.64	12.49	2.6645	0	3	3
34.50	2.36	2.5998	2	1	7

36.56	16.90	2.4578	0 3 6
36.56	4.14	2.4578	3 0 6
38.74	2.57	2.3245	2 2 3
41.03	13.13	2.1997	0 3 9
46.70	12.02	1.9453	0 3 12
46.70	2.05	1.9453	3 0 12
49.61	1.07	1.8374	0 0 18
51.51	1.37	1.7742	5 -1 3
51.51	1.71	1.7742	4 1 3
53.28	3.71	1.7192	0 3 15
53.28	4.56	1.7192	3 0 15
58.19	4.93	1.5853	3 3 0
58.85	3.06	1.5692	6 -3 3
58.85	2.38	1.5692	3 3 3
60.64	1.84	1.5271	0 3 18
60.64	2.55	1.5271	3 0 18
60.79	2.46	1.5236	6 -3 6
60.79	3.01	1.5236	3 3 6
68.32	1.07	1.3729	6 0 0
68.71	1.71	1.3662	3 0 21
70.71	1.78	1.3322	6 0 6
73.66	1.52	1.2861	6 0 9
77.50	1.98	1.2317	3 0 24
82.82	1.03	1.1655	6 0 15

The crystal structure of shigaite, $[\text{AlMn}_2(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6$, a hydrotalcite-group mineral;

_chemical_formula_sum 'Mn₆ Al₃ Na S₂ H₄₂ O₃₈'

_cell_length_a 9.512

_cell_length_b 9.512

_cell_length_c 33.074

_cell_angle_alpha 90

_cell_angle_beta 90

_cell_angle_gamma 120

_cell_volume 2591.559

_symmetry_space_group_name_H-M 'R -3'

loop_

_symmetry_equiv_pos_as_xyz

'x,y,z'

'2/3+x,1/3+y,1/3+z'

'1/3+x,2/3+y,2/3+z'

'y,-x+y,-z'

'2/3+y,1/3-x+y,1/3-z'

'1/3+y,2/3-x+y,2/3-z'

'-x+y,-x,z'

'2/3-x+y,1/3-x,1/3+z'

'1/3-x+y,2/3-x,2/3+z'

'-x,-y,-z'

'2/3-x,1/3-y,1/3-z'

'1/3-x,2/3-y,2/3-z'

'-y,x-y,z'

'2/3-y,1/3+x-y,1/3+z'

```

'1/3-y,2/3+x-y,2/3+z'
'x-y,x,-z'
'2/3+x-y,1/3+x,1/3-z'
'1/3+x-y,2/3+x,2/3-z'
loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_Uiso_or_equiv
Mn -0.00110 0.33360 0.16671 ?
Al1 0.00000 0.00000 0.16475 ?
Al2 0.33333 0.66667 0.16667 ?
Na 0.00000 0.00000 0.00000 ?
S 0.66667 0.33333 0.03822 ?
H1 0.58400 0.15600 0.10820 0.02000
H2 0.19300 0.10900 0.10520 0.02000
H3 0.19700 0.47500 0.10870 0.02000
H4 0.17200 0.50700 0.03500 0.07000
H5 0.00400 0.39400 0.05400 0.07000
H6 0.17200 0.26200 0.05500 0.07000
H7 0.32000 0.24200 0.04500 0.07000
O1 0.33333 0.66667 0.00630 ?
O2 0.61440 0.16900 0.05350 ?
Oh1 0.57050 0.13730 0.13740 ?
Oh2 0.19790 0.09840 0.13460 ?
Oh3 0.23360 0.46980 0.13610 ?
OW1 0.11800 0.42360 0.05560 ?
OW2 0.20360 0.17940 0.05010 ?
loop_
  _atom_site_aniso_label
  _atom_site_aniso_U_11
  _atom_site_aniso_U_22
  _atom_site_aniso_U_33
  _atom_site_aniso_U_12
  _atom_site_aniso_U_13
  _atom_site_aniso_U_23
Mn 0.00660 0.00620 0.02610 0.00310 0.00030 0.00080
Al1 0.00540 0.00540 0.01180 0.00270 0.00000 0.00000
Al2 0.00500 0.00500 0.01460 0.00250 0.00000 0.00000
Na 0.03360 0.03360 0.03240 0.01680 0.00000 0.00000
S 0.01810 0.01810 0.01840 0.00910 0.00000 0.00000
O1 0.03420 0.03420 0.01180 0.01710 0.00000 0.00000
O2 0.03730 0.01890 0.03220 0.01380 0.00230 0.00280
Oh1 0.01140 0.00720 0.01120 0.00460 0.00090 -0.00080
Oh2 0.00720 0.01010 0.01460 0.00370 0.00210 0.00140
Oh3 0.01250 0.00920 0.01250 0.00570 0.00020 -0.00020
OW1 0.02800 0.03810 0.03020 0.01650 0.00340 0.00770
OW2 0.02450 0.02970 0.03840 0.01220 0.00180 -0.00130

```


Résumé:

Cette thèse présente un travail d'élaboration et une étude structurale thermique et hygrométrique de phases Hydroxydes Doubles Lamellaire [Zn-Cr], [Zn-Al] et [Cu-Cr] intercalant des anions sulfate.

Dans la première partie, nous avons optimisé les modes opératoires permettant de préparer ces composés en quantités notables et de façon reproductible. Deux variétés ont été obtenues. La première, caractérisée par une distance basale de 11Å qui en fait un analogue du minéral shigaïte. La seconde variété, caractérisée par une distance basale de 8,9Å, est obtenue par lavage à l'eau de la précédente. Par une synthèse menée dans des conditions originales, nous avons pu mettre en évidence que les HDL sulfate pouvaient intercaler des cations interlamellaires (Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Al^{3+}).

L'étude de l'évolution des domaines interfoliaire des phases préparées a été menée dans la deuxième partie d'une façon isotherme; soit par mise sous vide progressive qui a montré un tassement important qui correspond au départ de l'eau interfoliaire et s'accompagne d'un changement de séquence d'empilement, soit par contrôle de la pression de vapeur d'eau à laquelle ils sont soumis. Cette étude permet de préciser les pressions auxquelles surviennent les transformations et d'établir leur réversibilité sous $P_{\text{H}_2\text{O}}$ croissante. L'étude gravimétrique conjointe est en bon accord avec les transformations structurales observées.

Dans la troisième partie nous avons effectué une étude isobare sous pression de vapeur d'eau constante en modifiant la température de l'échantillon. Ces mesures nous ont conduit à développer des dispositifs expérimentaux originaux pour travailler sous $P_{\text{H}_2\text{O}}$ seule.

Cette étude a montrée la possibilité de réaliser des cycles de déshydratation/réhydratation avec une cinétique rapide de transformation et sans dégradation de la qualité cristalline. Le fait d'atteindre des températures où la déshydroxylation de la structure atteint des proportions notables rend les transformations irréversibles. Dans le cas des HDL-sulfate, ces transformations irréversibles s'accompagnent d'une forte contraction de la distance interfoliaire qui ne peut que correspondre au greffage de l'anion sulfate sur les feuillets oxy-hydroxylés.

Mots clés: Hydroxydes Doubles Lamellaire, shigaïte, Etude hygrométrique isotherme, Pression de vapeur d'eau, Etude isobare en température, transformation structurale, séquence d'empilement.

Abstract:

This thesis presents the elaboration and a thermal, hygrometric and structural study of Layered Double Hydroxides (LDH's) based on [Zn-Cr], [Zn-Al] and [Cu-Cr] main layers intercalating sulphate anions.

In the first part, we optimized the procedures allowing to prepare these compounds in large quantities and in a reproducible way. Two varieties were obtained. The first is characterized by a basal distance of 11Å and has a surstructure which makes it an analogue of the mineral shigaite. The second variety, characterized by a basal distance from 8,9Å, is obtained by washing the first one with water. By a synthesis carried out under original conditions, we were able to highlight that the sulphate LDH could intercalate the interlayer cations Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} .

The study of the interlayer evolution of the prepared phases was undertaken in the second part in an isothermal way; either by setting progressive vacuum which showed an important contraction which corresponds to the removal of interlayer water and is accompanied by a change of stacking sequence, or by control the of water vapour pressure. This study allows to specify the pressures at which the transformation occurs and to establish their reversibility under increasing $P_{\text{H}_2\text{O}}$. The linked gravimetric study is in agreement with the observed structural transformations.

In the third part we carried out an isobar study at constant water vapour pressure by modifying the temperature of the sample. These measurements lead us to develop original experimental devices to work under $P_{\text{H}_2\text{O}}$ only. This study has shown cycles of dehydration/rehydration with fast kinetics of transformation without deterioration of the crystalline quality. A higher temperatures where the deshydroxylation of the structure reaches notable proportions the transformations becomes irreversible. In the case of the sulphate LDH, these irreversible transformations are accompanied by a strong contraction of the interlayer distance which can only correspond to the grafting of the sulphate anions on the oxy-hydroxylated layers.

Keywords: Layered Double Hydroxides, shigaite, hygrometric isotherm Study, water vapour pressure, isobar Study in temperature, structural transformation, stacking sequence.